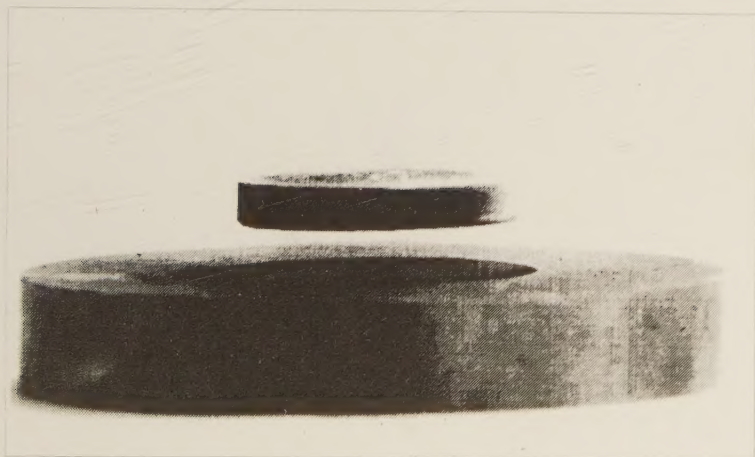


Zur Chemie
keramischer
Hochtemperatursupraleiter



Disbui. München

1989

Walter Reith





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0032

**Zur Chemie
keramischer
Hochtemperatursupraleiter**

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Walter Reith
München 1989

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.1989

Die erste Gruppe besteht aus den Kindern der
ersten Klasse, die in der ersten Klasse
des ersten Jahrs der ersten Klasse
des ersten Jahrs der ersten Klasse
des ersten Jahrs der ersten Klasse

Die zweite Gruppe besteht aus den Kindern der
zweiten Klasse, die in der zweiten Klasse
des zweiten Jahrs der zweiten Klasse
des zweiten Jahrs der zweiten Klasse

Die dritte Gruppe besteht aus den Kindern der
dritten Klasse, die in der dritten Klasse
des dritten Jahrs der dritten Klasse
des dritten Jahrs der dritten Klasse
des dritten Jahrs der dritten Klasse

Die vierte Gruppe besteht aus den Kindern der
vierten Klasse, die in der vierten Klasse
des vierten Jahrs der vierten Klasse
des vierten Jahrs der vierten Klasse
des vierten Jahrs der vierten Klasse

Die fünfte Gruppe besteht aus den Kindern der
fünften Klasse, die in der fünften Klasse
des fünften Jahrs der fünften Klasse
des fünften Jahrs der fünften Klasse
des fünften Jahrs der fünften Klasse

Die sechste Gruppe besteht aus den Kindern der
sechsten Klasse, die in der sechsten Klasse
des sechsten Jahrs der sechsten Klasse
des sechsten Jahrs der sechsten Klasse
des sechsten Jahrs der sechsten Klasse

für Maria und Thomas

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von
Herrn Prof. Dr. E. Amberger (†)
in der Zeit von Juni 1987 bis Juni 1989
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität München angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. K. Hartl

der nach dem plötzlichen Tod von Herrn Prof. Dr. E.
Amberger spontan die Betreuung dieser Arbeit übernahm und
durch viele Diskussionen und Ratschläge ihre vollständige
Durchführung ermöglichte.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich

Herrn Prof. Dr. J. S. Schilling

und allen Mitarbeitern seines Arbeitskreises für die enge
und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Danken möchte ich ferner

- W.Listle, A.Belzner, Dr.Schneider und Prof.Dr.K.Schulz
- Dr.P.Müller, J.Heise und Prof.Dr.K.Andres
- Frau E.Hofer
- Frau Dr. U. Seipt
- Herrn Dr.A.Gahn
- sowie den Mitarbeitern des Arbeitskreises Amberger,
insbesondere Frau C.Roth und Herrn T.Lehnert
- und meiner Frau

Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsübersicht	1
2.	Einleitung	5
2.1.	Entwicklung der Supraleitung	5
2.2.	Phänomenologie der Supraleitung	9
2.3.	Keramische Supraleiter	12
2.3.1.	Messung des elektrischen Widerstandes	12
2.3.2.	Messung der Wechselfeldsuszeptibilität	13
2.3.3.	Elektrische Eigenschaften	13
2.3.4.	Magnetische Eigenschaften	14
2.4.	Gemeinsamkeiten der keramischen Hoch- temperatursupraleiter	16
2.5.	Theorie der Supraleitung	18
3.	Supraleitung bei 240 K?	22
4.	Supraleitung im System $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	20
4.1.	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als Keramikmaterial	23
4.1.1.	Herstellung	23
4.1.2.	Zusammenhänge zwischen Supraleitung, Sauerstoffgehalt und Struktur	29
4.1.3.	Bestimmung des Sauerstoffgehaltes	47
4.1.3.1.	Reduktion mit Wasserstoff	47
4.1.3.2.	Iodometrische Titration	48
4.1.3.3.	Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Gitterkonstanten	52
4.1.4.	Verzwillingung der orthorhombischen Phase	53
4.1.53	Zusammenfassung	56
4.2.	Einkristalle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	57

4.3.	Dotierungen und Substitutionen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	67
4.3.1.	Substitutionen für Yttrium	67
4.3.1.1.	Seltene Erden	67
4.3.1.2.	Elemente der III.Hauptgruppe	68
4.3.2.	Substitutionen für Kupfer	69
4.3.2.1.	Keramisches Material	69
4.3.2.2.	Galliumdotierte Einkristalle	71
4.3.3.	Teilweiser Ersatz von Sauerstoff durch Fluor	73
4.3.4.	Substitutionen für Barium	78
4.3.4.1.	$\text{YBa}_{2-z}\text{Pb}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	78
4.3.4.2.	$\text{YBa}_{2-z}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	78
4.3.4.3.	$\text{YBa}_{2-z}\text{K}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	80
4.3.4.4.	Schottky-Fehlstellen auf Barium-Plätzen	87
4.3.4.4.1.	Herstellung	87
4.3.4.4.2.	Strukturverfeinerung von $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	87
4.3.4.4.3.	TG-Messungen	95
4.3.4.4.4.	Zusammenfassung	102
5.	Supraleiter im System Tl-Ca-Ba-Cu-O	103
5.1.	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	110
5.2.	$\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	119
5.3.	$\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125
5.4.	Verbindungen mit mehr als drei Kupfer- Sauerstoff-Schichten	129
5.5.	Zusammenfassung	131
6.	Herstellung von $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ mittels "Sol-Gel" Prozeß	133

7.	Anhang	145
7.1.	Gerätebeschreibungen	145
7.1.1.	Diffraktometer	145
7.1.2.	Atomemissionsspektrometer	149
7.1.3.	Öfen	150
7.1.4.	Physikalische Meßanlagen	150
7.2.	Verwendete Chemikalien	151
7.3.	Verwendete Programme	151
7.4.	Präparation der Proben, Auswertung der Diffraktogramme und Genauigkeit der Diffraktometermessungen	152
8.	Literaturverzeichnis	157



1. Inhaltsübersicht

Supraleitung in keramischen Festkörpern wurde 1986 von J.G.BEDNORZ und K.A.MÜLLER gefunden. Die vorliegende Arbeit setzt kurz nach der Entdeckung von Supraleitung bei ca. 90 K in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{R} = \text{Y}$, Seltene Erden) durch M.K.WU ein.

Zu Beginn der Arbeit wurde die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hergestellt und untersucht. Es wurden die besten Bedingungen für die Herstellung einphasiger Proben ermittelt. Bei Reaktionstemperatur ist die Substanz mit einem Sauerstoffindex $6.0 < i < 6.5$ tetragonal. Die Sauerstoffatome in der a-b-Ebene sind statistisch verteilt. Aus dem Hochtemperaturgleichgewicht abgeschreckte Proben zeigen Halbleitereigenschaften. Beim Abkühlen erfolgt unter Sauerstoffaufnahme der Übergang zur supraleitenden orthorhombischen Phase mit einem Sauerstoffindex $6.5 < i < 7.0$. Alle Sauerstoffatome in der a-b-Ebene sind nun auf der b-Achse angeordnet. Diese Ordnung erzeugt eindimensionale Kupfer-Sauerstoff-Ketten. Der Phasenübergang erfolgt in einer reversiblen topotaktischen Reaktion.

Da die supraleitenden Eigenschaften der Proben mit dem Sauerstoffgehalt zusammenhängen, ist dessen genaue Bestimmung wichtig. Zur Analyse des Sauerstoffgehaltes wurde eine spezielle Abwandlung der iodometrischen Titration entwickelt.

Für die beim Übergang von der tetragonalen Hochtemperaturphase in die orthorhombische Tieftemperaturphase auftretende Verzwillingung wird ein Modell vorgestellt.

Die Herstellung polykristalliner Proben erfolgt in einer Festkörperreaktion aus den Oxiden bzw. Carbonaten. Einkristalle bis 2 mm Kantenlänge wurden aus nichtstöchiometrischen Schmelzen erhalten. Als am besten geeignet erwies sich eine Mischung aus Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid im Verhältnis 0.5:4:10. Der Einsatz größerer Bariumcarbonatteilchen führt zur Ausbildung von Drusen im Schmelzkuchen, aus denen die Kristalle leicht gewonnen werden können. Auch diese Kristalle sind verzwilligt.

Tetragonale supraleitende Kristalle wurden durch Zudosieren von Gallium erhalten. Hier wird keine Zwillingsbildung beobachtet.

In die orthorhombische Phase können Fehlstellen auf Barium-Plätzen eingebaut werden. Verbindungen der Stöchiometrie $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ konnten bis $z = 0.3$ phasenrein hergestellt werden. Für $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ wurde die Struktur mit den Daten einer Neutronenbeugungsmessung nach der Rietveld-Methode verfeinert. Es konnte gezeigt werden, daß der mit dem Bariumunterschuß korrelierte Sauerstoffunterschuß nur durch das Fehlen von Sauerstoffatomen auf der b-Achse hervorgerufen wird.

Trotz des niedrigen Sauerstoffindex sind die Sprungtemperaturen der Verbindungen überraschend hoch.

$\text{YBa}_{1.7}\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$ wird bei ca. 89 K supraleitend.

Die Frage, ob die Supraleitung durch zweidimensionale Kupfer-Sauerstoff-Ebenen oder durch eindimensionale Kupfer-Sauerstoff-Ketten bewirkt wird, war lange Zeit offen. Da ein Sauerstoffindex von nur 6.48 die Supraleitung nicht we-

sentlich beeinträchtigt, lassen sich die Ketten als Träger des Suprastroms ausschließen. Die Korrelation Supraleitungsstruktur ist offenbar wichtiger als die Korrelation Supraleitung-Sauerstoffgehalt.

Die Literatur schreibt dem System Tl-Ca-Ba-Cu-O die zur Zeit höchsten Sprungtemperaturen (ca. 122 K) zu. Bei den eigenen Präparationsversuchen wurde die Abdampftrate von bei Reaktionstemperatur flüchtigen Thalliumverbindungen durch zwei Einschlußverfahren verringert.

Von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ konnten zwei supraleitende Modifikationen hergestellt werden. Durch Abschrecken von Reaktionstemperatur erhält man eine tetragonale Phase, durch langsames Abkühlen eine orthorhombische Phase. In beiden Fällen steigt die Sprungtemperatur (0 K bis 55 K) mit zunehmender Länge der c-Achse. Der Phasenübergang ist nicht reversibel.

$\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ kristallisieren im tetragonalen System. Die Sprungtemperaturen dieser Proben zeigen keine Korrelation mit den Gitterparametern.

Eine Probe von $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ zeigte bei einer Sprungtemperatur von 107 K eine Übergangsbreite < 1 K. Ein derart schmaler Übergang ist meines Wissens nach in der Literatur für polykristalline Proben noch nicht erwähnt. Mit unseren Proben wurden als höchste Sprungtemperaturen ca. 121 K in $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ gemessen.

In den bisher bekannten Tl-Supraleitern steigt die Sprungtemperatur mit der Zahl der Kupfer-Sauerstoff-Ebenen. Versuche, $\text{Tl}_2\text{Ca}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ herzustellen, führten zu mehrphasigen Proben. Die Bildung der erwünschten Verbindung

wird durch Röntgendiffraktogramme unterstützt, es wurden jedoch keine höheren Sprungtemperaturen gemessen.

Um zu niedrigeren Reaktionstemperaturen zu kommen, wurde für $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ eine Sol-Gel-Präparation versucht. Bei einer um 80 K tieferen Temperatur wurden in mehrphasigen Proben Sprungtemperaturen bis 119 K erreicht.

2. Einleitung

2.1. Entwicklung der Supraleitung

Supraleitung wurde 1911 von H.KAMERLINGH-ONNES /1/ in Quecksilber entdeckt. Die Sprungtemperatur von Quecksilber liegt mit 4.1 K sehr nahe am Siedepunkt von Helium. Nach und nach wurden weitere Supraleiter mit den höchsten Sprungtemperaturen in intermetallischen Verbindungen des Niob gefunden /2/. Die Sprungtemperaturen konnten langsam bis auf 23.2 K für Nb_3Ge im Jahr 1975 /3/ gesteigert werden.

Seit 1980 gibt es auch in organische Supraleiter /4/. Es ist hier nicht nötig, daß Metallatome vorhanden sind. Mit 11 K besitzt $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ /5/ die höchste Sprungtemperatur unter den organischen Supraleitern. Verantwortlich für die Supraleitung sind Schwefel-Schwefel-Kontakte zwischen den organischen Donoren. Die formale Ladung pro Donormolekül ist $< +1$. Die Anionen sind "nur" zum Ladungsausgleich und zum Aufbau der Struktur nützlich.

Supraleitung in Oxiden ist seit 1964 bekannt /6,7/. TiO ($T_C = 1 \text{ K}$) , NbO ($T_C = 1 \text{ K}$) und SrTiO_{3-x} ($T_C = 0.7 \text{ K}$) besitzen jedoch sehr tiefe Sprungtemperaturen. Von Oxiden wird normalerweise keine gute elektrische Leitfähigkeit erwartet, obwohl z. B. ReO_3 , PbO_2 und RuO_2 recht gutes metallisches Leitvermögen zeigen. Auf der anderen Seite sind aber Supraleiter oberhalb ihrer Sprungtemperatur keine guten elektrischen Leiter.

TiO und NbO können als Metalle betrachtet werden, in denen Sauerstoff gelöst ist. Die Metall-Metall-Kontakte sind so gut, daß sie metallische Eigenschaften wie gute Leitfähigkeit erzeugen.

Fast alle oxidischen Supraleiter basieren auf Übergangsmetallkationen. Die mittlere Ladung pro Kation ist eine gebrochene Zahl /8/. Etwa 10 Jahre nach der Entdeckung von Supraleitung in Keramiken konnte die Sprungtemperatur mit LiTi_2O_4 /9/ (1973) und $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ /10/ (1975) auf 13 K gesteigert werden. Der eigentliche Durchbruch gelang jedoch erst 1986 J.G.BEDNORZ und K.A.MÜLLER /11/, die für ihre Arbeit mit dem Nobelpreis für Physik 1987 ausgezeichnet wurden. Die von ihnen im System La-Ba-Cu-O gefundene Sprungtemperatur von 35 K bedeutete den absoluten Rekord.

Durch Substitution des Barium durch Strontium konnte die Sprungtemperatur auf ca. 50 K /12/ gesteigert werden. Ende Februar 1987 berichtete M.K.WU /13/ von 90 K Sprungtemperatur im System R-Ba-Cu-O. Die Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, die Struktur und wichtige Eigenschaften wurden von M.A.BENO u. a. /14/ bestimmt. Etwa ein Jahr später wurden von H. MAEDA u. a. /15/ eine Sprungtemperatur von 110 K im System Bi-Sr-Ca-Cu-O berichtet. Supraleitung bei 125 K im System Tl-Ca-Ba-Cu-O fanden Z.Z.SHENG u. a. /16/. Im System Pb-Sr-A-Cu-O (A = Y, Seltene Erden) /17/ wurde eine Sprungtemperatur von ca. 70 K gefunden. Eine interessante Variante von $(\text{Pb,Ba})\text{BiO}_3$, $(\text{Ba, K})\text{BiO}_3$ mit 30 K Sprungtemperatur und kubischer Symmetrie wurde von R.J.CAVA u. a. /18/ durch geeignete Sauerstofftemperung hergestellt.

In einem ebenso einfachen wie faszinierenden Experiment läßt sich die Hochtemperatursupraleitung demonstrieren. Ein in Tablettenform gepreßter Supraleiter wird in flüssigem Stickstoff abgekühlt und dann über einen Ringmagneten gebracht. Wie in Abb. 1 zu sehen, schwebt der Supraleiter über dem Magneten, bis er über seine Sprungtemperatur erwärmt ist.

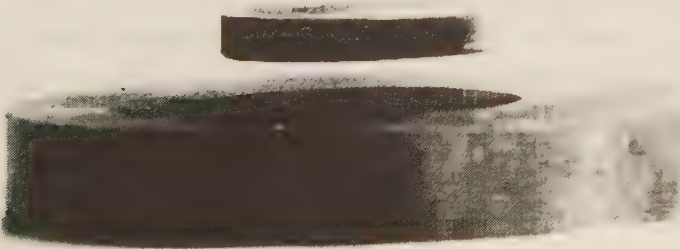


Abb. 1: Eine aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ gepreßte Tablette schwebt nach Kühlen in flüssigem Stickstoff über einem Ringmagneten

Alle neuen keramischen Supraleiter haben eine gemeinsame Eigenschaft: sie gehören zur Familie der Perowskite. Perowskite sind nach R.M.HAZEN /19/ die häufigsten Mineralien auf der Erde. Sowohl natürliche als auch synthetische Perowskite zeigen eine Reihe bemerkenswerter elektrischer Eigenschaften. Das Spektrum reicht von Isolatoren über

Halbleiter und Ionenleiter zu metallischen Leitern und nun auch Hochtemperatursupraleitern.

Die chemische Zusammensetzung läßt sich mit der allgemeinen Formel ABX_3 beschreiben. A und B sind Metallkationen, X Nichtmetallanionen. Die A-Kationen haben immer einen größeren Durchmesser als die B-Kationen und sitzen im Zentrum eines Würfels, dessen Ecken von den B-Kationen gebildet werden. Die X-Anionen besetzen die Kantenmitten dieses Würfels. Die A-, B- und X-Plätze können von einer großen Zahl von Elementen, auch gemischt, besetzt werden, was zu vielen hundert idealen und modifizierten Perowskiten führt.

Die ideal gebauten Perowskite sind Isolatoren. Nicht genau passende Größenverhältnisse der einzelnen Atome veranlassen die Struktur zu Deformationen, d.h. Abweichungen von der kubischen Symmetrie. Die Eigenschaften dieser von der Idealstruktur abweichenden Perowskite lassen sich ebensowenig voraussagen, wie dies bei Abweichungen von der Idealzusammensetzung der Fall ist. Bei Abweichungen von der kubischen Symmetrie tritt häufig Zwillingsbildung auf.

2.2. Phänomenologie der Supraleitung

Die wohl bekannteste Eigenschaft eines Supraleiters ist der unterhalb einer kritischen Temperatur, der Sprungtemperatur T_C , verschwindende elektrische Widerstand. Dies gilt jedoch nur ohne Magnetfeld. Oberhalb eines kritischen Feldes wird die Supraleitung zerstört. Supraleiter sind nicht nur ideale Leiter. Der supraleitende Zustand ist ein neuer Aggregatzustand. Deutlich zeigt dies der Meissner-Ochsenfeld-Effekt /20/ (gilt eigentlich nur für Supraleiter 1.Art). Unabhängig von der Vorgeschichte verdrängt ein Supraleiter ein Magnetfeld aus seinem Inneren. Der supraleitende Grundzustand ist durch eine Energielücke von den angeregten Zuständen getrennt. Dies zeigen Messungen des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme sowie der Tunneleffekt. Der von einem Supraleiter eingeschlossene magnetische Fluß Φ ist gequantelt: $\Phi = n * h/2e$ /21/.

Supraleiter 1.und2. Art

Nach ihrem Verhalten im Magnetfeld können Supraleiter in zwei Klassen eingeteilt werden. Die Feldverdrängung in Supraleitern kann nicht vollständig sein, da sonst die Stromdichte in der Oberflächenschicht unendlich werden müßte. Das Feld $B(x)$ fällt von der Oberfläche ins Innere exponentiell ab: $B(x) = B(0) * \exp(-x/\lambda)$. λ wird die Eindringtiefe genannt, sie steigt bei Annäherung an T_C stark an. Die Kohärenzlänge ξ ist ein Maß für die Länge, über die die Konzentration der Träger der Supraleitung vom

Wert Null außerhalb der Probe auf ihren Wert n_s im Inneren des Supraleiters ansteigt.

Supraleiter 1. Art

Einige Supraleiter, alle Elementsupraleiter bis auf Niob, Technetium und Vanadin, verdrängen ein Magnetfeld $H < H_C$ vollständig aus ihrem Inneren. Lediglich im Bereich der Oberfläche kann das Magnetfeld die Probe durchdringen. Supraleiter 1. Art haben eine positive Oberflächenenergie. Das Verhältnis $k = \lambda/z$ ist $< 1/\sqrt{2}$. Das heißt, daß in einer Oberflächenschicht das Magnetfeld schon fast vollständig verdrängt ist, während die Konzentration der supraleitenden Ladungsträger noch recht gering ist. Die Verdrängung des Magnetfeldes ist mit Energieaufwand verbunden, während andererseits der Energiegewinn durch Kondensation der Ladungsträger noch gering ist. Der Supraleiter hat deshalb das Bestreben, möglichst wenig Grenzflächen auszubilden. Die kleinste geometrisch mögliche Grenzfläche ist seine Oberfläche, weshalb das Feld $H < H_C$ vollständig aus dem Inneren verdrängt wird.

Supraleiter 2. Art

Die überwiegende Mehrzahl der Supraleiter, auch die keramischen Hochtemperatursupraleiter, erlauben die Existenz eines Magnetfeldes in ihrem Inneren. Für sie gilt der Fall $z \ll \lambda$, das heißt, der energieabsenkende Kondensationsterm kommt voll zum Tragen, während das Magnetfeld nur teilweise verdrängt wird. Dies ergibt eine negative Oberflächenenergie. Alle Supraleiter 1. Art lassen sich durch Zudotieren von Fremdatomen, die die mittlere freie Weglänge der Elek-

tronen ausreichend verkürzen, in Supraleiter 2. Art überführen. Ein Material dieser Art erreicht den energetisch günstigsten Zustand in einem Magnetfeld dann, wenn möglichst viele Grenzflächen vorhanden sind. Das Volumen des Supraleiters ist in viele abwechselnd supraleitende und normalleitende Zonen aufgeteilt. Man spricht hier von Shubnikov-Phasen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die mittlere Flußdichte B im Supraleiter einen Wert zwischen Null und dem äußeren Wert H_a wie im Normalleiter besitzt. Supraleiter 2. Art sind durch zwei kritische Magnetfelder charakterisiert. Bis zu einem unteren kritischen Feld H_{C1} befindet sich kein magnetischer Fluß in der Probe ($B = 0$). Bei Erhöhung des Magnetfeldes dringt magnetischer Fluß in den Supraleiter ($0 < B < \mu H_a$), bis schließlich beim Erreichen des oberen kritischen Feldes H_{C2} die Supraleitung zusammenbricht ($B = \mu H_a$). Die nichtsupraleitenden Bereiche sind, wie theoretische Berechnungen und Experimente zeigen, als fadenförmige Struktur mit hexagonaler Symmetrie ausgebildet.

2.3. Keramische Supraleiter

2.3.1. Messung des elektrischen Widerstandes

Messungen des elektrischen Widerstands wurden an gesinterten Proben (ca. $2 \times 3 \times 5$ mm) mit der Standard-4-Punkt-Methode durchgeführt /23/. Kupferdrähte mit $30 \mu\text{m}$ Durchmesser werden mit reinem Indium bei ca. 400°C auf die Probe gelötet. In Abb. 2 ist die Anordnung der Drähte zu sehen. Die auf diese Weise erreichten Kontaktwiderstände liegen bei ca. $0.5 - 1 \Omega$. Durch die beiden äußeren Drähte wird ein konstanter Gleichstrom ($10 \mu\text{A} - 100 \text{mA}$, je nach Probenwiderstand) geschickt. Zwischen den beiden mittleren Drähten wird die Spannung abgegriffen. Die Temperatur wird mit einer geeichten Galliumarsenid-Diode gemessen.

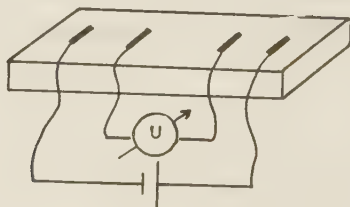


Abb. 2: Schema der Vier-Punkt-Methode

Der Widerstand der Proben nimmt nahezu linear mit der Temperatur ab. Der Sprung auf unmeßbar kleine Werte geschieht für Keramikmaterial innerhalb weniger Kelvin.

2.3.2. Messung der Wechselfeldsuszeptibilität

Zur Messung der Wechselfeldsuszeptibilität /23/ wird die Probe in eine Spule (Sekundärspule) gebracht. Ein von einer anderen Spule (Primärspule) erzeugtes Wechselfeld wirkt auf sie. Beim Einsetzen von Supraleitung induziert der auftretende Diamagnetismus eine Spannung in der Sekundärspule. Supraleiter sind ideale Diamagneten: $\chi = -1$. Die Änderung der Induktion ist proportional der ac-Suszeptibilität der Probe. Zur Abschirmung des Probenvolumens müssen auf der gesamten Oberfläche Abschirmströme fließen. Nicht-supraleitende Anteile verkleinern den gemessenen Effekt. Genaue Messungen des supraleitenden Volumens sind jedoch nur durch Messen der spezifischen Wärme möglich.

2.3.3. Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit in den keramischen Supraleitern ist stark anisotrop. In der a-b-Ebene, d.h. in den Kupfer-Sauerstoffebenen (siehe Punkt 2.4.), ist sie deutlich höher als senkrecht dazu. Die statistische Verteilung der Körnchen in keramischem Material führt deshalb zu einer drastischen Erniedrigung der kritischen Stromdichte. Zusammen mit einer Verschlechterung der Leitfähigkeit über Korngrenzen hinweg ergibt dies kritische Stromdichten von einigen hundert A/cm^2 /24/. Die intrinsischen Stromdichten betragen, wie auch an Einkristallen /25/ gezeigt, ca. 10^6A/cm^2 . Die Werte für keramisches Material wurden von

S.JIN u. a. /24/ durch "melt-textured-growth" und von R.S.FEIGELSON u. a. /25/ durch "laser-heated pedestal growth" deutlich verbessert. Doch auch die hier erzielten kritischen Stromdichten von 7400 A/cm^2 und 60000 A/cm^2 betragen nur wenige Prozente der intrinsischen Werte. Für technische Anwendungen sind die bisher in keramischem Material erreichten kritischen Stromdichten noch absolut uninteressant.

Die wohl vielversprechendste Methode für technische Anwendungen ist das Herstellen dünner Filme. Durch verschiedene Techniken (sputtern, laser-ablation, Elektronenstrahl-Verdampfen, Thermisches Verdampfen) gelang die Herstellung dünner supraleitender Filme mit hohen Sprungtemperaturen und hohen kritischen Stromdichten ($\approx 10^6 \text{ A/cm}^2$) auf verschiedenen Substraten /27,28/. Die entstandenen Filme sind über größere Bereiche einkristallin. Auch die Korngrenzen sind durch die starke 001-Textur offenbar sehr gut ausgebildet.

2.3.4. Magnetische Eigenschaften

In kleinen Magnetfeldern werden die diamagnetischen Eigenschaften durch Supraströme dominiert, die durch Josephson-ähnliche Kontakte zwischen den Korngrenzen fließen. In höheren Magnetfeldern brechen diese "weak-links" zusammen und die Supraströme zirkulieren vorwiegend innerhalb der Körner. Die kritische Feldstärke, bei der die intergrain-Verbindungen zusammenbrechen, ist von der Dichte der Probe

abhängig /29/. In weniger dicht gesinterten Proben brechen die intergrain-Ströme bei tieferen Feldern zusammen als in dichteren Proben. Bei einer weiteren Erhöhung des Feldes wird schließlich H_{C1} erreicht und magnetischer Fluß dringt in die einzelnen Körner ein. Das obere kritische Feld H_{C2} liegt für die keramischen Supraleiter sehr hoch.

2.4. Gemeinsamkeiten der Hochtemperatursupraleiter

Das auffälligste Merkmal der neuen Hochtemperatursupraleiter ist die enge strukturelle Verwandtschaft. Sie können alle der Familie der Perowskite zugeordnet werden. In der Perowskitstruktur besitzen alle Supraleiter Kupfer-Sauerstoff-Schichten. Für die Systeme $(A,La)_2CuO_4$ ($A = Sr, Ba$), $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($R = Y, La, \text{Seltene Erden}$) und $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ sind diese Schichten gewellt. Die Supraleiter im System $Tl_mCa_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2m(n+1)}$ besitzen völlig planare Schichten /30/. Eine Folge dieser Schichten ist die ausgeprägte Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit. In den Schichten ist die Leitfähigkeit wesentlich höher als senkrecht dazu. Die eindimensionalen Ketten in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, die anfangs als essentiell für die Hochtemperatursupraleitung angesehen wurden, tragen wohl nicht direkt zur Supraleitung bei.

Weiteres gemeinsames Merkmal ist, daß als Anion nur Sauerstoff vorkommt. In Metalloxiden wird dem Sauerstoff normalerweise die Oxidationsstufe -2 zugeordnet. Sauerstoff nimmt unter Energiegewinn nur ein Elektron auf, die Bildung der zweifach negativen Stufe ist endotherm /31/. Dies zeigt sich in der anomal starken Polarisierbarkeit des O^{2-} -Ions /32/. Die Polarisierbarkeit nimmt mit steigendem Anion-Kation-Abstand stark zu, besonders bei asymmetrischer Koordination. Das O^{2-} -Ion hat also die Tendenz, ein Elektron abzugeben.

Die Kationen können in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Wertigkeiten der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie

weitgehend auch der Seltenen Erden können als konstant angesehen werden. Die andere Gruppe enthält die Elemente Kupfer, Thallium und Wismut, von denen Verbindungen mit unterschiedlichen Wertigkeiten bekannt sind.

In Verbindung mit Sauerstoff kann Kupfer die Oxidationsstufe +1 (SrCu_2O_2) /33/, +2 (CuO) /34/ und +3 (KCuO_2) /35/ annehmen. Die üblichen Koordinationssphären sind: zweifach koordinierte Hantel, verzerrtes Oktaeder (Jahn-Teller-Effekt) und planares Quadrat. Alle diese werden auch in den neuen Hochtemperatursupraleitern gefunden. Die mittlere Oxidationsstufe von Kupfer ist immer $> +2$, sofern sich die jeweilige Verbindung im supraleitenden Zustand befindet.

Wismut kann die Oxidationsstufen +3 und +5 annehmen. Die formale Oxidationsstufe +4 in $(\text{Ba,Pb})\text{BiO}_3$ deutet auf das Auftreten beider Wertigkeiten hin.

Die möglichen Oxidationsstufen von Thallium sind +1 und +3.

Gemeinsam ist diesen möglichen Wechseln der Wertigkeit, daß sie stets zwei Einheiten umfassen. Da die Träger der Supraleitung ebenfalls aus zwei Elementarladungen bestehen, ist an eine Kopplung über Valenzfluktuationen zu denken /36/.

Bei den Kupraten kommt noch ein weiterer Aspekt hinzu: Kupfer in den Oxidationsstufen +1 und +3 ist nicht magnetisch, Cu^{2+} besitzt ein magnetisches Moment. Ein Wechsel der Oxidationsstufe ist also gleichzeitig mit spin-Fluktuationen verbunden.

2.5. Theorie der Supraleitung

Der Mechanismus der Hochtemperatursupraleitung ist noch ungeklärt. Bis zur Entdeckung der keramischen Supraleiter mit sehr hohen Sprungtemperaturen wurde die BCS-Theorie /37/ zur Erklärung der Supraleitung weitgehend akzeptiert. Die Annahme, daß Supraleitung durch eine anziehende Wechselwirkung über virtuelle Phononen zustande kommt, konnte eine Reihe von Phänomenen zwanglos erklären. Auf Grund der Massenabhängigkeit der Gitterschwingungen wurde eine Obergrenze von 30-40 K für die Sprungtemperatur vorausgesagt.

Ein Problem beim Verständnis der Hochtemperatursupraleitung sind die sich oft widersprechenden Meßergebnisse. Wichtige Fragen wie z.B. die Oxidationsstufen von Kupfer und Sauerstoff in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bedürfen noch der endgültigen Klärung (siehe auch Punkt 4.1.2.). Eine Kopplung der Träger der Supraleitung über Phononen ließe einen Isotopeneffekt erwarten. Auch hierzu gibt es widersprüchliche Messungen /38,39/.

Geklärt ist im Augenblick die Frage nach den Trägern der Supraleitung. Für die meisten Hochtemperatursupraleiter wurden "Löcher" als Ladungsträger ermittelt /40/. Von C.E.GOUGH u. a. /41/ wurde nachgewiesen, daß es sich um Paare wie den Cooper-Paaren der BCS-Theorie handelt. Die kürzlich entdeckten Supraleiter im System $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ besitzen Elektronen als Ladungsträger /42/.

Von den vielen Ansätzen zur Deutung der Supraleitung in Keramiken sollen nur einige kurz genannt werden. W.WEBER /43/ geht von einem BCS-Mechanismus aus. Von P.W.ANDERSON /44/ wurde ein "Resonant-valence-bond"-Modell vorgeschlagen. Des weiteren existieren Versuche, die Hochtemperatursupraleitung durch Plasmonen /45/, Bipolaronen /46/ und Peierlsinstabilitäten /47/ zu erklären.

Die Entdeckung weiterer Supraleiter in verschiedenen Systemen und deren genaue Untersuchung trägt zum besseren Verständnis der Hochtemperatursupraleitung bei. Die Annahme, daß für alle der strukturell nahe verwandten Supraleiter derselbe Mechanismus wirkt, erscheint plausibel und grenzt die Zahl der Theorien etwas ein.

3. Supraleitung bei 240 K?

Vor allem in der Anfangsphase der Forschung auf dem Gebiet der keramischen Hochtemperatursupraleiter erschienen viele Meldungen, in denen von höheren Sprungtemperaturen berichtet wurde /48,49,50/. Der Großteil dieser Meldungen konnte jedoch nicht bestätigt werden. Auffallend häufig wurde von "Supraleitung" bei ca. 240 K im System Y-Ba-Cu-O berichtet /51/. Es wurden Anomalien im Widerstandsverlauf ebenso wie inverser Josephson-Effekt gemessen /52/. In keinem Fall konnte eine für diese Sprungtemperatur verantwortliche Phase identifiziert werden.

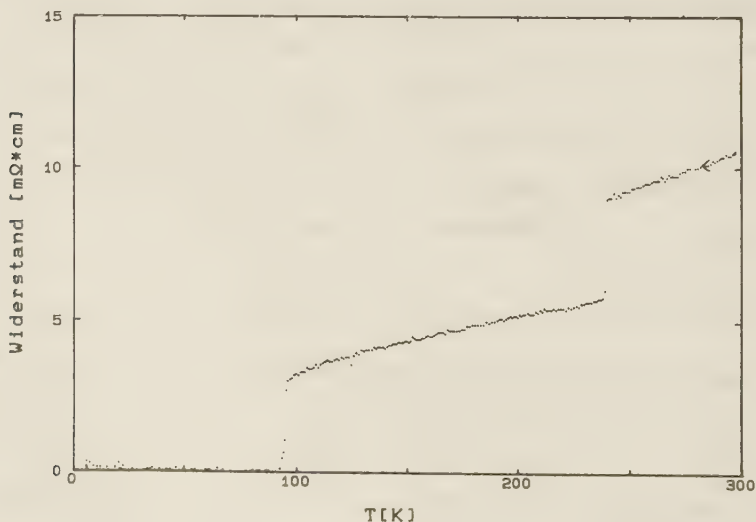


Abb. 3: Widerstandsanomalien in einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Probe im Bereich von 240 K

Zwei zu Beginn dieser Arbeit hergestellte Proben zeigten Widerstandsabfälle innerhalb weniger Kelvin im Bereich von 240 K (Abb. 3). Die Proben wurden mit der Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bei 1213 K 20 Stunden in Aluminiumoxidgegeln gesintert. Eine Probe wurde anschließend einen Tag bei 743 K in Sauerstoffatmosphäre getempert. Röntgenographische Untersuchungen zeigten lediglich Reflexe der 1-2-3-Phase. Messungen des Meissner-Effektes ergaben keinen Hinweis auf Supraleitung in diesem Temperaturbereich. Falls die Widerstandsänderungen auf Supraleitung beruhten, so mußte es sich demzufolge um weniger als 1% des Volumens /53/ der Probe handeln. Beim weiteren Abkühlen zeigten beide Proben "normale" Übergänge bei ca. 90 K. Die Anomalien konnten nach einigen Tagen, während derer mehrere Messungen inklusive Abkühlen und Aufwärmen durchgeführt wurden, nicht mehr gesehen werden.

Anschließendes Tempern und Versuche mit identischer Durchführung zeigten keine weiteren Anomalien oder führten gar zu einer Identifizierung dieser Phase.

Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten einer metastabilen Phase. Eine Lokalisierung dieser Phase auf Korngrenzen könnte zu einem supraleitenden Pfad durch die Probe führen (Percolation). In diesem Fall würden sicher weniger als 1% Volumen ausreichen, um bei Widerstandsmessungen Supraleitung zu zeigen. Da Berichte über diese Effekte vor allem in der Anfangsphase der Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen, ist das mögliche Auftreten einer metastabilen

Phase mit eventuell noch nicht richtigen Reaktionsbedingungen zu erklären.

Eine weitere Möglichkeit ist ein Zusammenhang mit Anomalien in der Magnetisierung bei Proben mit einem Sauerstoffindex < 7 in diesem Temperaturbereich /54/.

Da die Anomalien nur bei Widerstandsmessungen gesehen wurden, müssen auch Fehler beim Kontaktieren der Proben in Betracht gezogen werden. Sehr hohe Kontaktwiderstände an den zur Spannungsmessung verwendeten Kontakten könnten ein ähnliches Widerstandsverhalten bei Temperaturänderung ergeben.

Supraleitung bei 240 K ist zwar nicht ausgeschlossen, die in dieser Arbeit gesehenen wie auch die in der Literatur berichteten Anomalien sind jedoch sehr wahrscheinlich auf Meßfehler zurückzuführen.

4. Supraleitung im System $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

4.1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ als Keramikmaterial

4.1.1. Herstellung

Proben von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lassen sich durch eine Festkörperreaktion aus Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid als Pulver oder Preßkörper herstellen. Die Höhe der Sprungtemperatur und die Phasenreinheit hängen nicht davon ab, ob und wie fest die Probe gepreßt wurde. Lediglich die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften mittels Leitfähigkeitsmessung ist an das Pressen vor dem Sintern gebunden, um genügend "weak-links" in der Probe zu erzeugen.

Zur Herstellung von phasenreinen Proben mit kleinen, etwa gleich großen Körnern ist es wichtig, die Ausgangsstoffe vor dem Kalzinieren gut zu homogenisieren und möglichst fein zu mörsern. Die nun folgende, ca. 20 Stunden dauernde Vorreaktion führt schon weitgehend zur gewünschten Verbindung. Für diesen Reaktionsschritt erwiesen sich Temperaturen zwischen 1193 K und 1213 K als günstig. Je tiefer die Temperatur ist, umso geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß flüssige Phasen auftreten. Bei Temperaturen unter 1173 K sind bei den hier verwendeten Reaktionszeiten noch Reflexe der Ausgangsverbindungen in den Diffraktogrammen erkennbar.

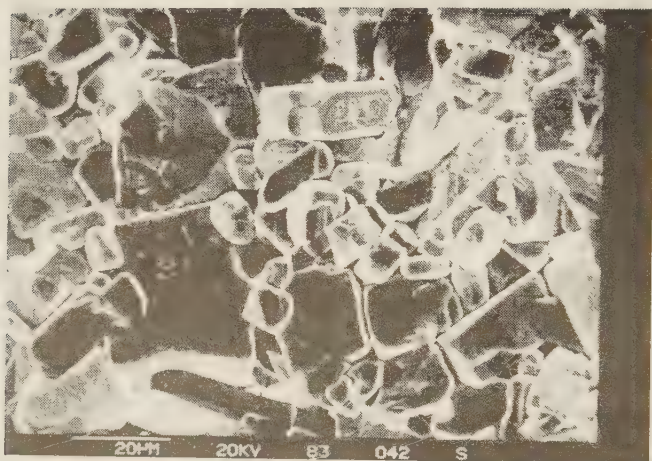


Abb. 4: REM-Aufnahme (*1000) der Bruchfläche einer inhomogenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Probe

Schlechtes Homogenisieren und/oder ungenügendes Mörsern führen ebenso wie zu hohe Temperatur ($>1243\text{ K}$) zum Auftreten von flüssigen Phasen. Hierbei handelt es sich vermutlich um Bariumcuprate. Diese bewirken durch Transportreaktionen das Wachstum von größeren Kristallen in der Probe. Eine REM-Aufnahme einer solchen Probe mit stark unterschiedlichen Kristallitgrößen ist in Abb. 4 zu sehen.

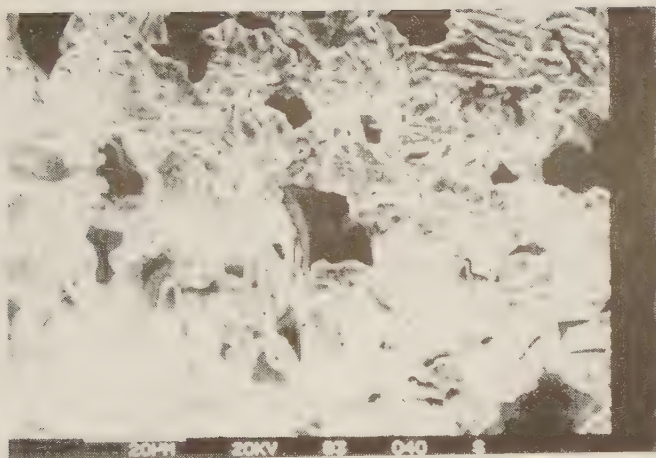


Abb. 5: REM-Aufnahme (*1000) der Oberfläche einer inhomogenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Probe

Ein weiterer, ebenfalls unerwünschter Effekt ist das Auftreten von Fremdphasen. Abb. 5 zeigt die Oberfläche einer bei zu hoher Temperatur (1313 K) gesinterten Probe. Zwischen schwarzen Kristallen, deren Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ entspricht, sind helle Bereiche einer erstarrten Schmelze zu sehen. Eine energiedispersive Analyse (EDX) zeigt, daß es sich um yttriumarme Bereiche, vermutlich Bariumcuprat, handelt (Abb. 6 und 7). Des weiteren kann Y_2BaCuO_5 durch Röntgendiffraktometrie als Fremdphase detektiert werden. Sind die o.g. Fremdphasen einmal entstanden, so ist es nahezu unmöglich, durch nachfolgendes mehrmaliges Sintern zu einphasigem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu gelangen.

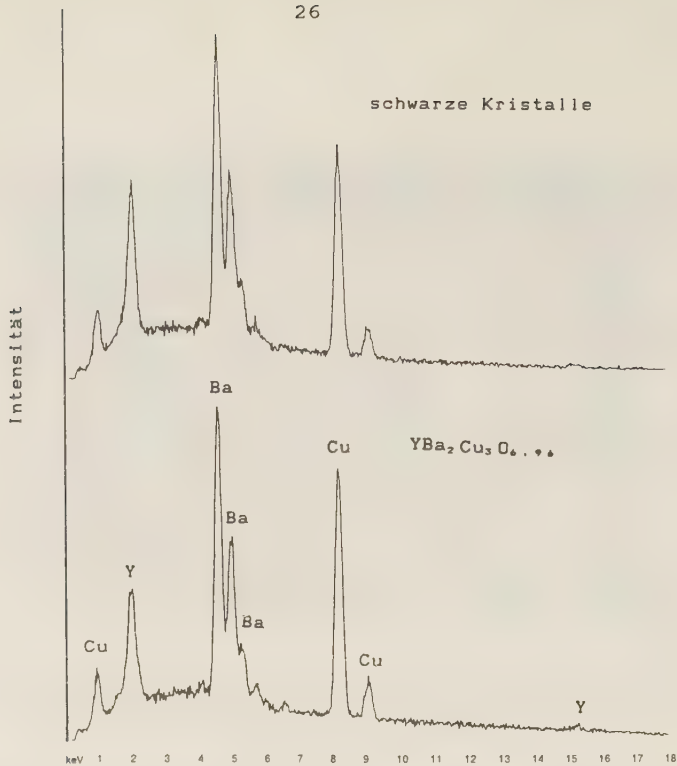


Abb. 6: EDX-Analyse der schwarzen Kristalle aus Abb. 5
im Vergleich zu YBa₂Cu₃O_{6.96}

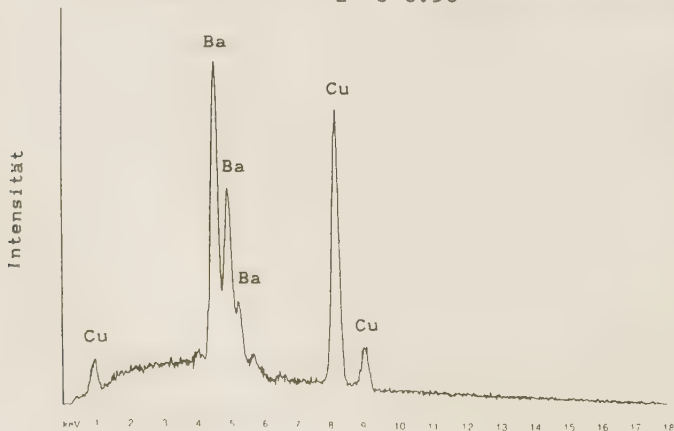


Abb. 7: EDX-Analyse der hellen Stellen von Abb. 5

Nach dem ersten Tempern bei 1193 K ist die Probe zu einem harten, porzellanähnlichen, schwarzen Körper zusammengesintert. Dieser wird nun sehr fein gemörsert. Für eine bessere Handhabbarkeit und um Leitfähigkeitsmessungen zu ermöglichen, wird das Pulver nun in Tablettenform gepreßt. Als Preßdrucke wurden 2.5 und 10 kbar verwendet. Bei höherem Preßdruck erhält man dichtere Proben mit besseren elektrischen Kontakten zwischen den einzelnen Körnern. Jedoch sind auch bei sehr dicht gesinterten Proben die kritischen Stromstärken aufgrund der statistischen Anordnung der plättchenförmigen Kristalle für eine technische Anwendung noch völlig unzureichend.

Die anschließende Temperaturbehandlung bei 1213 K dauert ebenfalls wieder ca. 20 Stunden. Nach Abschluß des Sinterns liegt die Probe als tetragonale Hochtemperaturphase vor. Erst langsames Abkühlen an Luft oder in Sauerstoff führt zur supraleitenden orthorhombischen Phase.

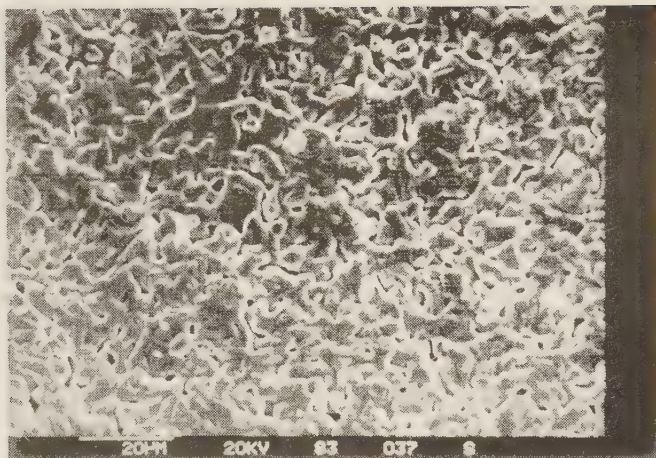


Abb. 8: REM-Aufnahme (*1000) der Oberfläche von
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$

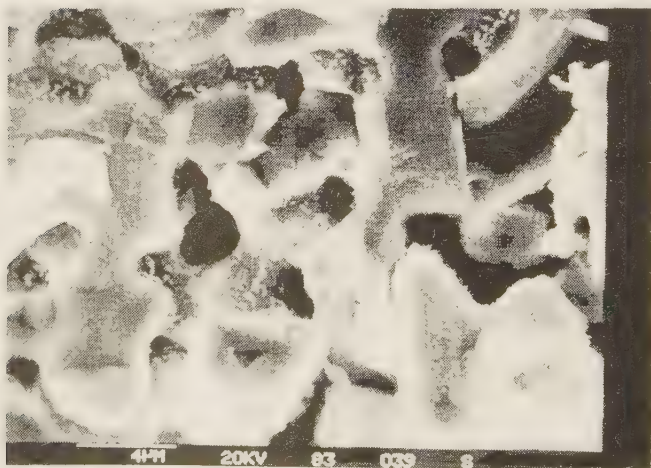


Abb. 9: REM-Aufnahme (*5000) der Bruchfläche von
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$

In Abb. 8 ist die REM-Aufnahme der Oberfläche einer einphasigen Probe der Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ zu sehen, in Abb. 9 einer Bruchstelle. Erkennbar ist das gleichmäßige Gefüge und die homogene Korngrößenverteilung.

4.1.2. Zusammenhänge zwischen Supraleitung, Sauerstoffgehalt und Struktur

Die Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist der Perowskitstruktur nahe verwandt. Die Elementarzelle läßt sich aus drei längs der c-Achse übereinandergestapelten Perowskit-Elementarzellen beschreiben. Jeweils an den Eckpunkten der fiktiven Perowskiteinheiten sitzen Kupferatome. Die untere und die obere dieser Einheiten enthalten je ein Bariumatom im Zentrum, die mittlere ein Yttriumatom. Die Sauerstoffatome sind auf den Kantenmitten angeordnet. Bei einer vollständigen Besetzung aller zur Verfügung stehenden Sauerstoffplätze wäre eine Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ zu erwarten. Ein Sauerstoffatom fehlt auf $(0\ 0\ 1/2)$. Die Ebene, in der sich die Yttriumatome befinden, enthält somit keinen Sauerstoff. Des weiteren ist der Gitterplatz $(1/2\ 0\ 0)$ im supraleitenden Zustand nicht besetzt. Die Besetzung der Plätze $(0\ 1/2\ 0)$ mit Sauerstoff ist die Ursache für die leichte orthorhombische Verzerrung der Struktur. In Abb. 10 ist die Elementarzelle der supraleitenden Phase gezeigt. Die Koordinationssphären der beiden kristallographisch nicht äquivalenten Kupferatome sind zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Die Cu₂-Atome sind pyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben. Dies führt zu gewellten Cu-O-Ebenen, die in der a-b-Ebene zu beiden Seiten der Yttriumatome angeordnet sind.

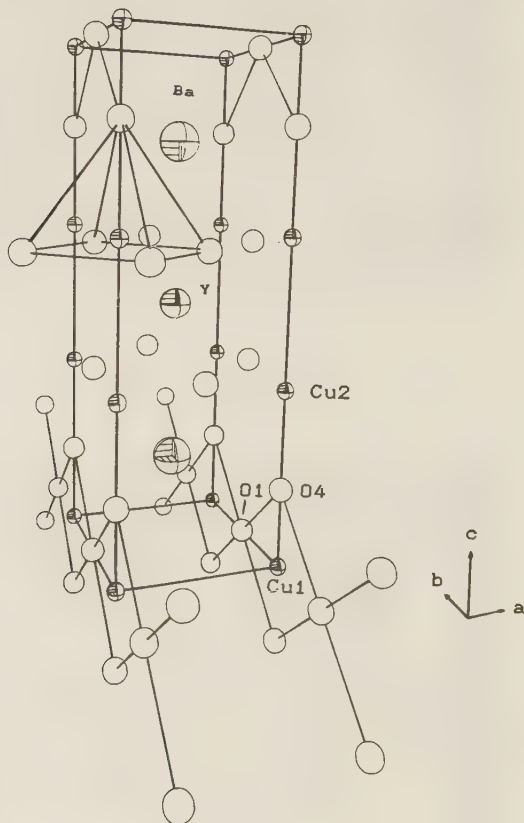


Abb. 10: Elementarzelle von YBa₂Cu₃O₇. Zur Verdeutlichung sind die Koordinationssphären der beiden Kupferpositionen eingezeichnet.

Die quadratisch-planare Koordination der CuI-atome führt zu eindimensionalen "Ketten", die längs der b-Achse den Kristall durchziehen.

Der Sauerstoffgehalt der Verbindung kann in einer topo-taktischen Reaktion stufenlos und reversibel zwischen O_6 und O_7 variiert werden /55/. Eine weitere Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes führt zu irreversiblen Prozessen und wie im Diffraktogramm in Abb. 11 zu sehen, zum Auftreten von Fremdphasen, erkennbar an Reflexen im Winkelbereich zwischen 28° und 32° in 2θ .

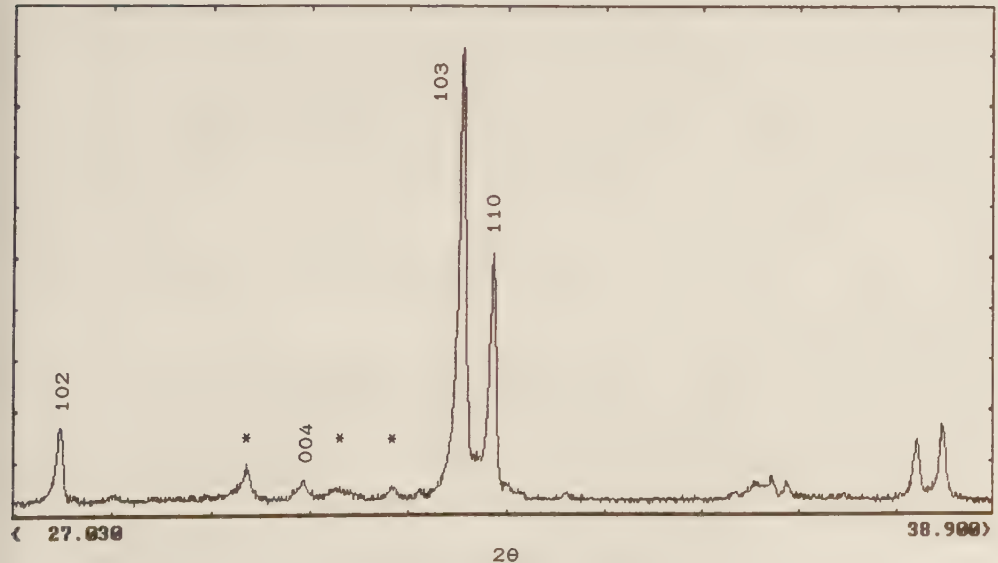
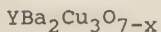


Abb. 11: Fremdphasen (*) im Diffraktogramm von



Die Bildung der sauerstoffärmeren Phase nach



wird durch steigende Temperatur und fallenden Sauerstoffpartialdruck begünstigt. Von 670 K an erfolgt die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes relativ rasch. Oberhalb ca. 920 K ist die Verbindung tetragonal. Der Sauerstoffindex ist < 6.5 . Für Kupfer können die Wertigkeiten +1 und +2 angenommen werden. Alle Sauerstoffatome (O1), die über einen Index von 6 hinausgehen, sind statistisch auf der a- und b-Achse verteilt /57/.

Beim Abkühlen wird Sauerstoff aufgenommen und als Ion auf der O1-Position eingebaut. Bei einem Sauerstoffindex von 6.5 tritt ein Unordnungs-/Ordnungs-Übergang auf /58,59/. Nur die Mitte der b-Achse wird mit Sauerstoffatomen besetzt, auf der a-Achse entsteht eine Fehlstelle. Dies bewirkt eine orthorhombische Verzerrung.

Der Sauerstoffindex 7 bildet die obere Grenze, eine weitere Oxidation der Verbindung ist auch bei erhöhtem Sauerstoffdruck nicht möglich.

Bei der Abgabe des Sauerstoffs werden zunächst bis zu $\text{O}_{6.5}$ die Sauerstoffatome (O1) von der b-Achse entfernt. Danach verteilen sich die restlichen Sauerstoffatome statistisch auf der a- und b-Achse /60/.

Abb. 12 zeigt eine Thermogravimetrie (TG) - Kurve von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ an Luft. Ab ca. 670 K wird Sauerstoff aus dem Gitter entfernt. Bei 1073 K beträgt der Sauerstoffindex 6.35.

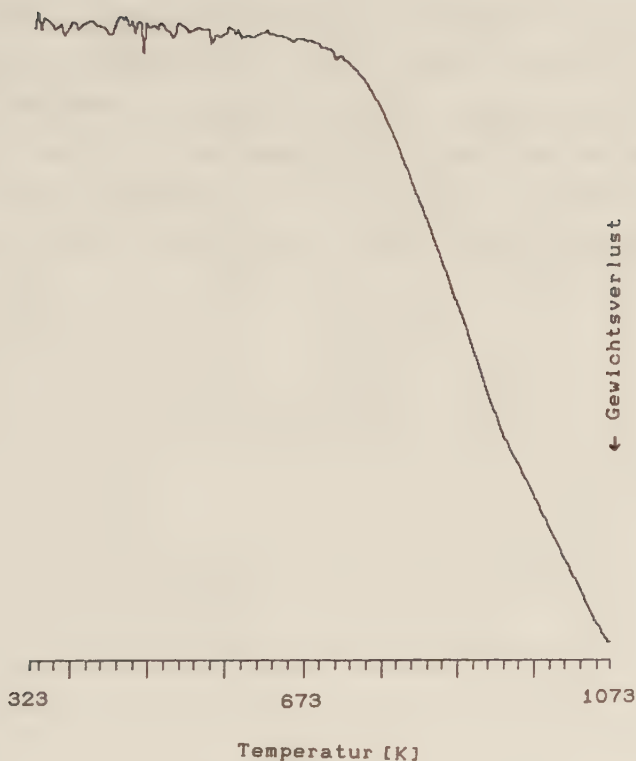


Abb. 12: TG-Messung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$

Der bei ca. 820 K auftretende Knick in der TG-Kurve ist auch bei Messungen anderer Gruppen zu erkennen /61/, seine Ursache ist aber noch nicht geklärt. Wahrscheinlich ist er mit dem Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal verbunden. Dies würde bedeuten, daß die tetragonale Phase ihren Sauerstoff langsamer abgibt als die orthorhombische Phase.

Bei Raumtemperatur ist die Sauerstoffbeweglichkeit gering. Daher können Proben aus dem Hochtemperaturgleichge-

wicht abgeschreckt und im metasabilen Zustand untersucht werden /62,63/. In Abb. 13 sind die Röntgendiffraktogramme der orthorhombischen und der tetragonalen Phase zu sehen. Die genauen Peaklagen und die gemessenen relativen Intensitäten, sowie die Intensitäten der JCPDS-Kartei für die orthorhombische Phase, sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

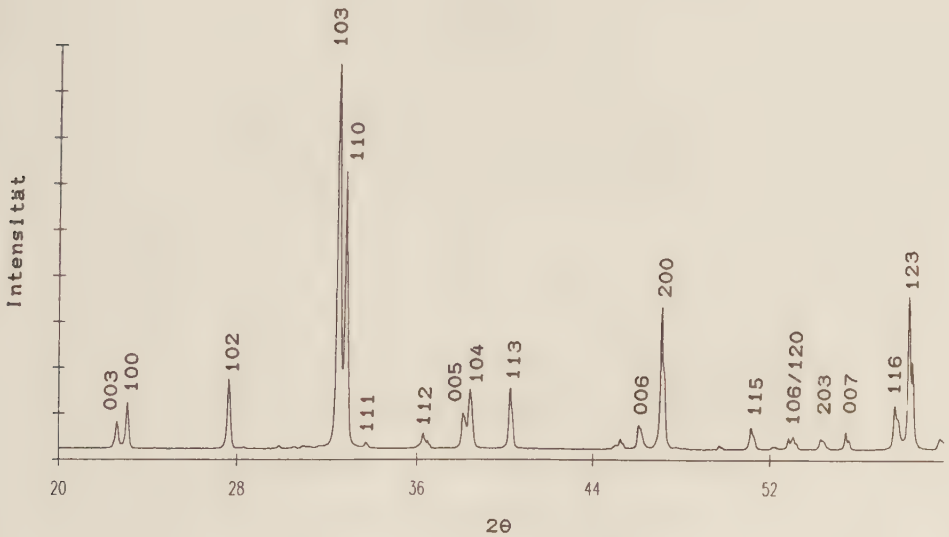
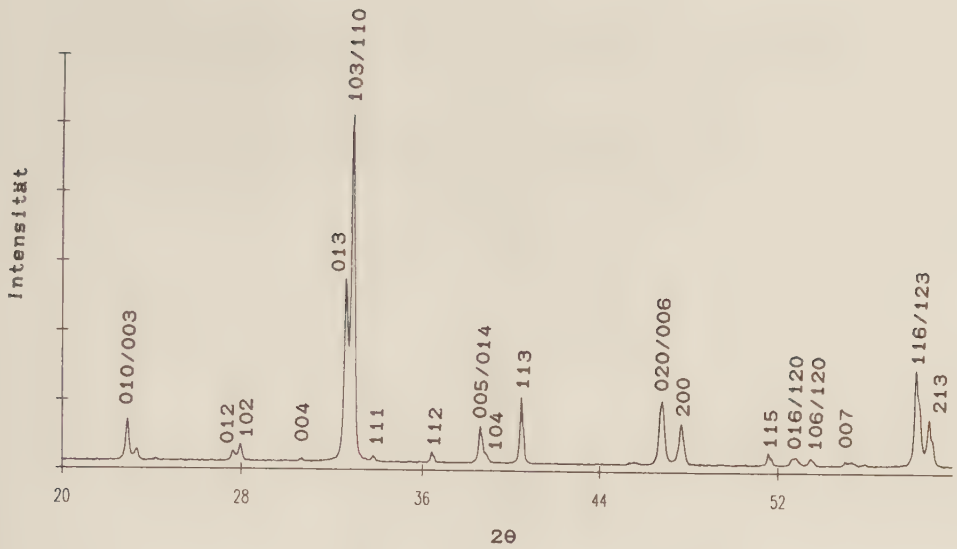


Abb. 13: Diffraktogramme der orthorhombischen (oben)
und der tetragonalen (unten) Phase

Tabelle 1: Daten der Röntgenpulvermessung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$

h k l	2 θ	gem.Int.	Int.*
0 0 3	22.847	13	10
1 0 0	23.252	4	4
0 1 2	27.584	5	3
1 0 2	27.887	6	5
0 0 4	30.573	3	1
0 1 3	32.552	54	55
1 1 0	32.837	100	100
1 1 1	33.759	3	2
1 1 2	36.375	5	3
0 0 5	38.533	13	13
1 1 3	40.379	23	22
0 0 6	46.691	19	22
2 0 0	47.573	13	12
1 1 6	58.239	33	26
2 1 3	58.816	16	13

* Intensitäten von JCPDS-Nr. 38-1433

orthorhombische Zelle, Raumgruppe P mmm

a = 0.38189(8)nm b = 0.38853(22)nm c = 1.1675(5)nm

Die intensitätsschwachen Reflexe im Bereich von 50-58°
in 2 θ sind in der Tabelle nicht aufgeführt.

Tabelle 2: Daten der Röntgenpulvermessung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$

h k l	2 θ	gem. Int.
0 0 3	22.544	8
1 0 0	23.021	13
1 0 2	27.583	19
1 0 3	32.446	100
1 1 0	32.784	76
1 1 1	33.662	4
1 1 2	36.211	6
0 0 5	38.040	12
1 0 4	38.332	18
1 1 3	40.161	20
0 0 6	46.038	9
2 0 0	47.053	45
1 1 6	57.681	15
1 2 3	59.731	50
tetragonale Zelle, Raumgruppe P4/mmm		
a = 0.3868(5)nm c = 1.1751(35)nm		

Der Stabilitätsbereich der orthorhombischen Phase ist temperatur- und sauerstoffpartialdruckabhängig. An der Luft tritt bei ca. 920 K der Phasenübergang orthorhombisch --> tetragonal ein. Im Hochvakuum oder bei extrem niedrigem Sauerstoffpartialdruck (R.J.CAVA u. a., "gettered annealing" Technik /64/) kann unterhalb dieser Temperatur eine orthorhombische Phase mit einem Sauerstoffindex von etwa 6.3 erhalten werden. Die Verbindung bleibt supraleitend, solange die orthorhombische Phase vorliegt, die Sprungtemperatur erniedrigt sich jedoch. In Abb. 16 ist die

Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Sauerstoffgehalt gezeigt /65/. In den Bereichen von $O_{7.0}$ - $O_{6.8}$ und $O_{6.7}$ - $O_{6.4}$ treten Plateaus mit ca. 90 K bzw. 60 K auf. Die Übergangsbreite ist in den Bereichen nahezu konstanter Sprungtemperatur schmal, dazwischen und darunter breiter. Dies könnte auf Ordnungsphänomene hinweisen. Bei O_7 sind die CuI-Atome quadratisch-planar koordiniert, bei O_6 zweifach-linear. Für zwischen O_6 und $O_{6.5}$ liegende Sauerstoffwerte ergeben sich mehrere Möglichkeiten:

- 1) statistische Verteilung. Dieses Bild ergibt sich aus Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimenten.
- 2) geordneter Einbau in beide Achsen der Cu 1 -Ebene. In Kauf genommen werden müßte allerdings eine trigonale Koordination des Kupfers.
- 3) geordneter Einbau auf nur einer Achse. Die Koordinationssphären des Kupfers wären hier entweder quadratisch-planar oder linear. Besetzte und nichtbesetzte Achsen würden entlang der a-Richtung alternieren. Die orthorhombisch verzerrte Struktur wäre schon bei sehr niedrigen Sauerstoffgehalten festgelegt. Diese Ordnung darf nur eine Nahordnung sein.

Sowohl die orthorhombische als auch die tetragonale Phase sind schwarz. Eine optische Unterscheidung ist nicht möglich. Neben elektrischen und magnetischen Messungen gibt vor allem die Röntgenbeugung Auskunft über die Phase, die Phasenreinheit und den Sauerstoffgehalt. Abb. 13 zeigt Diffraktogramme der orthorhombischen und tetragonalen Phase. Deutlich erkennbar sind die Intensitätsumkehrungen der in

Tabelle 3 aufgeführten Reflexe ebenso wie die Aufspaltung des (102) - Reflexes (tetragonal) in (102) und (012) (orthorhombisch).

Tabelle 3: Intensitätsumkehrungen von Reflexpaaren bei der orthorhombischen und der tetragonalen Phase. Die angegebenen Intensitätsverhältnisse 1:2 und 2:1 sind gerundete Werte.

2 θ	ortho.	Int.	tetr.	Int.
23 $^{\circ}$	010/003 : 100	2:1	100 : 003	1:2
32 $^{\circ}$	013 : 103/110	1:2	103 : 110	2:1
46 $^{\circ}$	020/006 : 200	2:1	200 : 116	1:2
58 $^{\circ}$	116/123 : 213	2:1	116 : 123	1:2

Diese Intensitätsumkehrungen stehen in Einklang mit theoretischen Berechnungen der Diffraktogramme mit dem Programm Lazy-Pulvix (Punkt 7.4.),

Aus der Verschiebung der (001)-Reflexe zu kleineren Winkeln mit sinkendem Sauerstoffgehalt ist deutlich die Verlängerung der c-Achse zu erkennen. Der Phasenübergang ist reversibel.

Die Phasenreinheit der Proben wurde durch Röntgendiffraktogramme nachgewiesen. Mit dieser Methode ist es mög-

lich, Mengen ab ca. 5 Gew.% einer kristallinen Fremdphase nachzuweisen. Diese Empfindlichkeit kann mit Guinier-Aufnahmen noch etwas gesteigert werden.

Einphasige Proben zeigen bei Leitfähigkeitsmessungen einen recht niedrigen spezifischen Widerstand von einigen hundert $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ und eine Sprungtemperatur von ca. 93 K mit schmalem Übergang (Abb. 14).

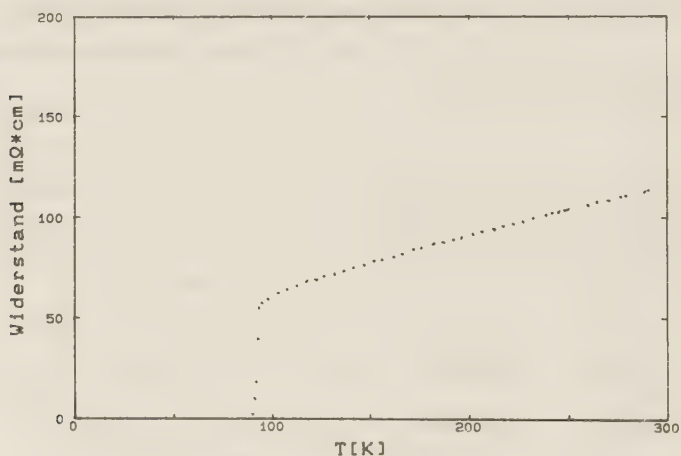


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Fremdphasen, die nur in sehr geringen Mengen auftreten, können noch durch Messen der statischen magnetischen Suszeptibilität erkannt werden. Für die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wird erwartet, daß die Suszeptibilität temperaturunabhängig ist. Fremdphasen wie z.B. Ba_2CuO_4 und Y_2BaCuO_5 zeigen beim Abkühlen hingegen ein Curie-Weiss-Verhalten der Suszeptibilität /,66,67,68/. In Abb. 15 sind die Messungen der stati-

schen magnetischen Suszeptibilität an zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Proben in einem Feld von 5.7 Tesla wiedergegeben. Probe I mit einem Sauerstoffindex von 6.98 zeigt eine nahezu temperaturunabhängige Suszeptibilität, während die Suszeptibilität von Probe II (Sauerstoffindex 6.92) durch eine Konstante plus einen Curie-Weiss-Term beschrieben werden kann /54/. Es ist noch unklar, ob dies durch Fremdphasen verursacht wird, oder ein intrinsischer Effekt in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt ist. Beide Proben erwiesen sich bei Guinier-Aufnahmen als phasenrein.

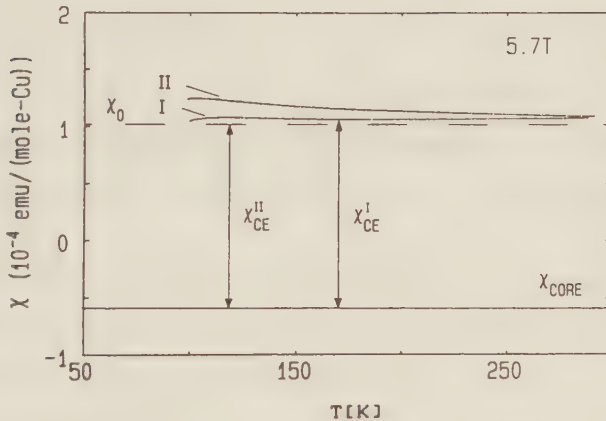


Abb. 15: Messung der statischen magnetischen Suszeptibilität an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Supraleitung wird nur für die orthorhombische Phase gefunden. Die formale Oxidationsstufe von Kupfer beträgt für O_7 +2.33. Hierbei wurden die Oxidationsstufen von Barium

und Yttrium als +2 bzw. +3 angenommen, die von Sauerstoff per Definition auf -2 gesetzt. Der Begriff Oxidationsstufe geht von einer vollständigen Trennung der Ladungen aus. 100%ig ionische Verbindungen existieren jedoch nicht. Die Oxidationsstufe ist somit nicht gleichzusetzen mit der tatsächlich übertragenen Ladung.

In der Literatur werden teils widersprüchliche Angaben gemacht. So wurden von B.LENGELER u. a. /69/ mit Röntgenabsorption Cu^{+1} , Cu^{+2} und Cu^{+3} gefunden, von D.D.SARMA u. a. jedoch kaum Cu^{3+} /70/. Andere Gruppen messen mit ESCA Cu^{2+} und Cu^{+3} /71/, während von /72/ und /73/ mit derselben Methode kein Cu^{3+} gefunden wird. Messungen mit ESCA und EELS zeigen, daß der Sauerstoff zum Teil auch in der Oxidationsstufe -1 vorliegt /71/.

Da keine eigenen Messungen zu diesem Thema durchgeführt wurden, wird in dieser Arbeit die plausible Annahme gemacht, daß Kupfer in den Oxidationsstufen +2 und +3, Sauerstoff in der Oxidationsstufe -2 vorliegt. Die Ergebnisse der Thermogravimetriemessungen deuten zwar auf das Vorhandensein von O^{-1} hin, da eine hohe Sauerstoffbeweglichkeit ab ca. 670 K besser durch ein kleineres, niedriger geladenes Anion und entsprechend geringere Aktivierungsenergie für den Platzwechsel zu erklären ist, aber für die folgenden Betrachtungen wie auch für die Sauerstoffbestimmung ist es ohne Belang, wo genau die Ladungen lokalisiert sind. Die Annahme von Cu^{3+} wird durch die Fähigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Wasser zu oxidieren,

unterstützt. . Das mögliche Gleichgewicht



setzt die gleichzeitige Anwesenheit von Cu^{3+} und O^{1-} voraus. Die physikalischen Meßmethoden konnten bisher keine Aufklärung über die Oxidationsstufen von Kupfer und Sauerstoff bringen. Als Möglichkeiten ergeben sich Cu^{3+} , Cu^{2+} , Cu^{1+} , O^{2-} , O^{1-} und Peroxidionen, deren jeweilige gemessene oder vermutete Anwesenheit in den verschiedenen Modellen der Hochtemperatursupraleitung verwendet wird.

Das chemische Verhalten weist den Supraleiter als stark oxidierende Verbindung aus. Wasser kann allerdings sowohl von Cu^{3+} als auch von O^{1-} oxidiert werden. Das Vorhandensein von Cu^{1+} in Gegenwart stark oxidierender Teilchen wie Cu^{3+} und/oder O^{1-} ist jedoch sehr unwahrscheinlich.

Weitere Unterstützung für Kupfer in der ungewöhnlich hohen Oxidationsstufe +3 bildet die Verbindung Cs_2CuF_6 mit Cu^{4+} /74/.

Verringert man den Sauerstoffgehalt, so nimmt die Oxidationsstufe von Kupfer entsprechend ab. Bei einem Sauerstoffindex von 6.5 beträgt die Oxidationsstufe von Kupfer +2. Bei diesem Wert tritt auch die oben beschriebene Phasenumwandlung und der Verlust der Supraleitung auf. Es ist noch nicht genau geklärt, ob die Änderung der Oxidationsstufe oder die Änderung der Symmetrie dafür verantwortlich ist. Zur Aufklärung dieser Vorgänge wurden die unter den Punkten 4.3.4.3. und 4.3.4.4. beschriebenen Dotierungsversuche durchgeführt.

Eine weitere Erniedrigung des Sauerstoffgehalts führt zu einer Verteilung der formalen Oxidationsstufe des Kupfers zwischen +1 und +2.

Die hier angenommenen Oxidationsstufen für Kupfer lassen sich auch mit der Kristallstruktur plausibel erklären. Die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ läßt sich als $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_7$ schreiben. Cu^{2+} sitzt auf dem Gitterplatz (0 0 0.35). Typisch für Cu^{2+} ist eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die in der Struktur auftretende pyramidale Umgebung des Kupfers mit Sauerstoffatomen kann als Fragment eines Oktaeders gesehen werden. Die Cu-O-Abstände entsprechen denen anderer Cu^{2+} -Oxide /34/. Die quadratisch-planare Koordination von Cu^{3+} wird nach der Ligandenfeldtheorie erwartet. Beispiele hierfür sind in der Literatur bekannt /35/. Das Unterschreiten des Sauerstoffindex von 6.5 führt zu zweifacher Koordination des CuI. Diese hantelförmige Umgebung ist für Cu^{1+} -Verbindungen ebenfalls bekannt /33/. Überraschenderweise sind die Bindungslängen von $\text{Cu}^{3+}\text{-O}$ und $\text{Cu}^{1+}\text{-O}$ mit 0.184nm gleich lang /75/.

Supraleitung wird üblicherweise nur erzielt, wenn die Oxidationsstufe des Kupfers größer als 2 ist. Durch die von R.J.CAVA u. a. /64/ angewandte Technik, den Sauerstoff an Zirkon zu binden, und durch Erhitzen im Hochvakuum kann jedoch eine supraleitende Phase bis etwa $\text{O}_{6.3}$ erhalten werden. Die Oxidationsstufe des Kupfers beträgt hier +1.87. In Abb. 16 ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Sauerstoffgehalt gezeigt. Es sind Plateaus bei ca. 90 K im Bereich $\text{O}_7 - \text{O}_{6.8}$ und ca. 60 K im Bereich $\text{O}_{6.6} - \text{O}_{6.4}$ zu er-

kennen. Wünschenswert wäre noch ein Meßpunkt bei einem Sauerstoffindex von etwa 6.65. Mit der für die Messung verwendeten Apparatur ist es jedoch schwierig, einen erwünschten Sauerstoffindex einzustellen. Der Sauerstoffgehalt wird durch Erhitzen im Vakuum erniedrigt. Der Einbau von Sauerstoff ist nicht möglich. Unklar ist zur Zeit noch der genaue Verlauf der Kurve in Abb. 16 beim Verschwinden der Supraleitung. Die gestrichelten Linien zeigen zwei Möglichkeiten.

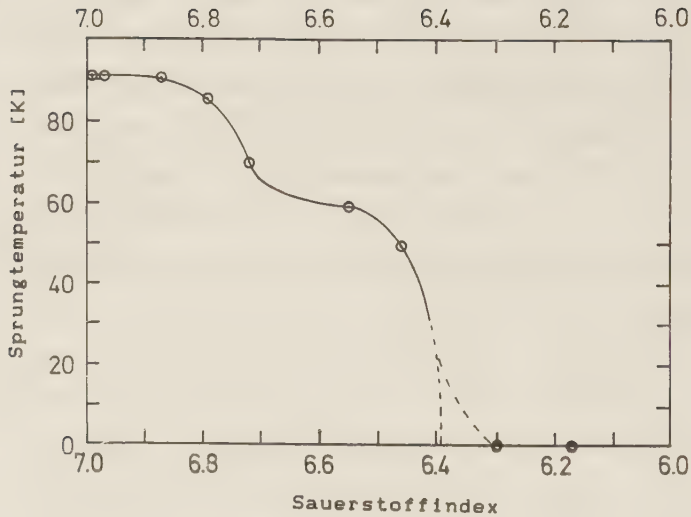


Abb. 16: Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Sauerstoffindex. Die Meßpunkte entsprechen $T_{\text{C onset}}$ im Meissnereffekt.

Die direkte Herstellung der orthorhombischen Phase ist bisher noch nie gelungen. Es ist immer nötig, zuerst die tetragonale Hochtemperaturphase herzustellen und durch langsames Abkühlen und Sauerstoffeinbau die orthorhombische Tieftemperaturphase zu stabilisieren.

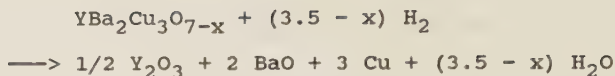
4.1.3. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes

Die bereits beschriebene Korrelation zwischen Sauerstoffgehalt und Sprungtemperatur erfordert eine genaue Analyse der Stöchiometrie. Die Metalle Yttrium, Barium und Kupfer sind in oxidischer Form bei den hier verwendeten Temperaturen nicht flüchtig. Dies konnte durch Analyse mit ICP-AES bestätigt werden. Der Kupfergehalt wurde zudem durch iodometrische Titration bestimmt. Es wurden innerhalb der Fehlergrenzen immer nur die berechneten Werte gefunden. Das industriell übliche Verfahren, Sauerstoff durch Reaktion des Oxids mit Graphit bei hoher Temperatur und anschließender quantitativer Analyse des gebildeten Kohlendioxids mit IR-Spektroskopie wurde hier nicht angewandt.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit drei unabhängigen Methoden bestimmt:

4.1.3.1. Reduktion mit Wasserstoff

In diesem System wird nur Kupferoxid durch Wasserstoff zum Metall reduziert /76/. Die Oxide von Yttrium und Barium bleiben bei der Reaktion unberührt. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wird bei ca. 1273 K acht Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt. Das Ausgangsmaterial kann als Pulver oder in Tablettenform eingesetzt werden. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

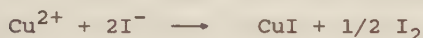


Durch Wägen der Probe vor und nach der Reaktion kann der Sauerstoffgehalt bestimmt werden. Nach der Reaktion ist die Probe kupferfarben. Eine röntgenographische Untersuchung der gebildeten Stoffe war aufgrund der schnellen Reaktion mit Luft nicht möglich. Diese Empfindlichkeit macht es auch erforderlich, mit relativ großen Probenmengen (ca. 400mg) zu arbeiten. Nach der Reduktion wurden die Proben in ein mit Argon gefülltes Gefäß übergeführt und sofort gewogen. Während des Wägens war eine langsame Gewichtszunahme durch die Bildung von Bariumcarbonat, Bariumhydroxid und Kupferoxid zu bemerken. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die relativ geringe Differenz der Gewichtsänderung (8.41% bei O_7 , 7.81% bei $\text{O}_{6.5}$) für Verbindungen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt . Mit dieser Methode wurden zuwenig Versuche durchgeführt, um verlässlich Aussagen über die Reproduzierbarkeit machen zu können.

4.1.3.2. Iodometrische Titration

Die iodometrische Titration stellt eigentlich ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kupfer dar /77/. In saurer, wässriger Lösung liegt Kupfer als Cu^{2+} vor. Dieses wirkt oxidierend auf Iodidionen, was zur Freisetzung von Iod und zur Ausfällung von Kupfer(I)iodid führt. Durch Titration des freigesetzten Iods mit Thiosulfatlösung be-

kannter Konzentration kann der Kupfergehalt bestimmt werden. Als Indikator wird Stärkelösung verwendet, die mit Iod einen tiefblauen Komplex bildet, mit Iodid aber farblos ist. Die Redoxtitration ist jedoch nicht nur mit Cu^{2+} möglich, sondern auch mit Cu^{3+} . In Verbindung mit Iodid entsteht wieder unlösliches Kupfer(I)iodid, die Menge an freigesetztem Iod ist jedoch größer.



Die Titration des Iods mit Thiosulfat erfolgt nach bekannten Reaktionen.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ist in Wirklichkeit eine Bestimmung des Verhältnisses $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ bzw. der mittleren Oxidationsstufe des Kupfers. Die bereits erwähnten Probleme bei der Messung der Oxidationsstufe von Kupfer sind für die Titration gegenstandslos. Es werden nur die in der Verbindung vorhandenen Redoxäquivalente bestimmt.

Die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kann als $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_7$ oder als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3^{2+\text{O}_7^{-1.86}}$ geschrieben werden. Auch die Möglichkeit eines Komplexes $[\text{Cu-O}]^{+Y}$ ist denkbar. Im Folgenden wird die Oxidationsstufe von Sauerstoff wieder auf -2 gesetzt, und eine variable Oxidationsstufe a von Kupfer angenommen.

Für eine Bestimmung des Sauerstoffgehaltes werden jeweils etwa 50 mg der pulverisierten Probe eingewogen.

Teil 1 mit dem Gewicht G_1 wird in verdünnter Salzsäure in einem Kolben gelöst. Es setzt eine Gasentwicklung durch Oxidation des Wassers durch Cu^{3+} ein. Die Probe wird an Luft einige Minuten bis zum vollständigen Lösen gekocht, um eventuell vorhandenes Cu^{1+} zu Cu^{2+} zu oxidieren. Um eine Oxidation des Iodid durch Luftsauerstoff zu verhindern, wird nach dem Erkalten etwas Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Das freiwerdende Kohlendioxid dient als Schutzgas während der Titration. Nun wird Kaliumiodid als Pulver oder in wässriger Lösung im Überschuß zugegeben. Augenblicklich fällt gelblich-weißes Kupfer(I)iodid aus, die überstehende Lösung färbt sich violett. Beim Titrieren wird ein Volumen V_1 der Thiosulfatlösung verbraucht.

Der zweite Teil der Probe mit dem Gewicht G_2 wird mit Kaliumiodidpulver vermengt oder mit Kaliumiodidlösung versetzt. Wiederum wird Natriumhydrogencarbonat zugegeben und mit Salzsäure angesäuert. Die Probe löst sich, Kupfer(I)iodid fällt aus und Iod wird freigesetzt. Diesmal ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Die Oxidation des Iodids verläuft offensichtlich viel schneller als die des Wassers. Nach vollständigem Lösen wird mit der gleichen Thiosulfatlösung titriert wie bei Teil 1 und ein Verbrauch V_2 registriert.

Mit diesem Verfahren wird bei Teil 1 der Gehalt an Kupfer bestimmt, bei Teil 2 die mittlere Oxidationsstufe des

Kupfers. Der Sauerstoffindex i berechnet sich nun nach folgenden Gleichungen:

$$a = \frac{G_{2/V\ 2}}{G_{1/V\ 1}} + 1 \qquad i = (3a + 7)/2$$

Eine Eichung der Thiosulfatlösung ist bei diesem Verfahren nicht erforderlich. Dennoch wurde immer 0.1m Natriumthiosulfatlösung eingesetzt, um gleichzeitig auch den absoluten Kupfergehalt bestimmen zu können.

Die Sauerstoffbestimmung durch iodometrische Titration zeichnet sich durch eine sehr hohe Genauigkeit aus. Die Reproduzierbarkeit wurde durch oftmaliges Bestimmen derselben Proben ermittelt. Die gemessenen Sauerstoffindices lagen innerhalb einer Streubreite von ± 0.01 . Als Fehler im Sauerstoffwert wird der doppelte Wert der Reproduzierbarkeit angegeben: $x = 0.02 / 54/$. In Tabelle 4 ist als Beispiel die Analyse einer $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Probe angegeben. Bestimmungen an einer Probe mit bekanntem Sauerstoffgehalt zeigten die absolute Richtigkeit. Alle Messungen lagen innerhalb eines engen Bereichs der Standardabweichung des durch Neutronenbeugung gemessenen Wertes.

Tabelle 4: Analyse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

ICP-AES-Analyse der Metalle:		
	ber. [ppm]*	gef. [ppm]
Y	18.09	18.6
Ba	55.89	54.5
Cu	39.08	38.5

Sauerstoffindex durch Iodometrische Titration:

G1 = 72.91 mg V1 = 43.49 ml

G2 = 58.71 mg V2 = 26.48 ml

Daraus errechnet sich ein Sauerstoffindex von

6.967

Die mit mehreren Titrations bestimmten Sauerstoffwerte lagen alle zwischen $\text{O}_{6.963}$ und $\text{O}_{6.984}$.

*Für die Berechnung der relativen Formelmasse wurde ein Sauerstoffindex von 7 angenommen.

4.1.3.3. Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hängen vom Sauerstoffgehalt ab. Bei größer werdendem x verlängert sich die a -Achse, während die b -Achse kürzer wird. Bei $x = 0.5$ sind beide Achsen gleich lang, die Verbindung ist tetragonal. Die Änderung dieser Achsen ist jedoch nicht linear.

Die c-Achse verlängert sich mit abnehmendem Sauerstoffgehalt linear (Abb. 17) /55/. Die Methode ist wegen der sehr geringen Änderung (0.00131 nm pro 0.1 Sauerstoff) aber nicht genau. Als zerstörungsfreie Untersuchung ist sie wertvoll, um den Sauerstoffgehalt von Einkristallen zu bestimmen.

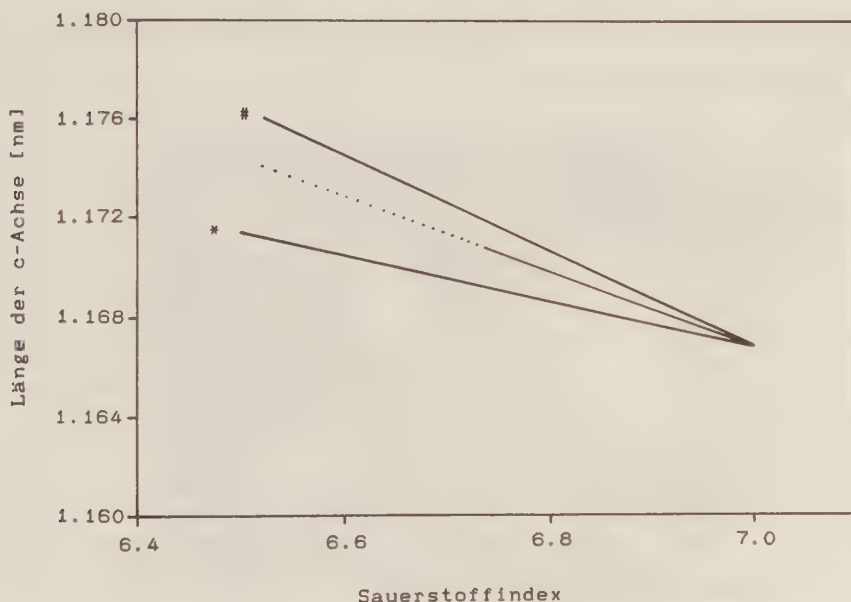


Abb. 17: Abhängigkeit der Länge der c-Achse
vom Sauerstoffgehalt

* und #: Werte von /51/ und /74/

4.1.4. Verzwillingung der orthorhombischen Phase

Beim Übergang von der tetragonalen Hochtemperaturphase zur orthorhombischen Tieftemperaturphase tritt eine Ver-

zwillingung der Kristalle auf. In Abb. 18 ist ein Schliffbild einer Probe der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ in polarisiertem Licht gezeigt. Die einzelnen Lamellen sind Bereiche mit unterschiedlicher Anordnung der orthorhombischen a- und b-Achsen. Die Zwillingssebene ist $[110]$ /78/. Die Ausdehnung der einzelnen Bereiche beträgt ca. 70 nm /79/. Die mit REM-Aufnahmen ermittelten Korngrößen betragen durchschnittlich ca. 5000 nm.



Abb. 18: Schliffbild von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$ in polarisiertem Licht.

Ein Modell für die Verzwillingung ist in Abb. 19 zu sehen. Ein Kristall in der tetragonalen Modifikation besteht aus vielen tetragonalen Elementarzellen (Abb. 19a). Die Aufnahme von Sauerstoff führt zur orthorhombischen Phase, deren Elementarzelle verschieden lange a- und b-Achsen auf-

weist (Abb. 19b). Bei einheitlicher Orientierung der Achsen müßte sich der Kristall erheblich deformieren. Es leuchtet ein, daß die in Abb. 19c gezeigte Möglichkeit für den Kristall energetisch günstiger ist. Eine abwechselnde Anordnung der a- und b-Achse erlaubt es, die äußere Form beizubehalten.

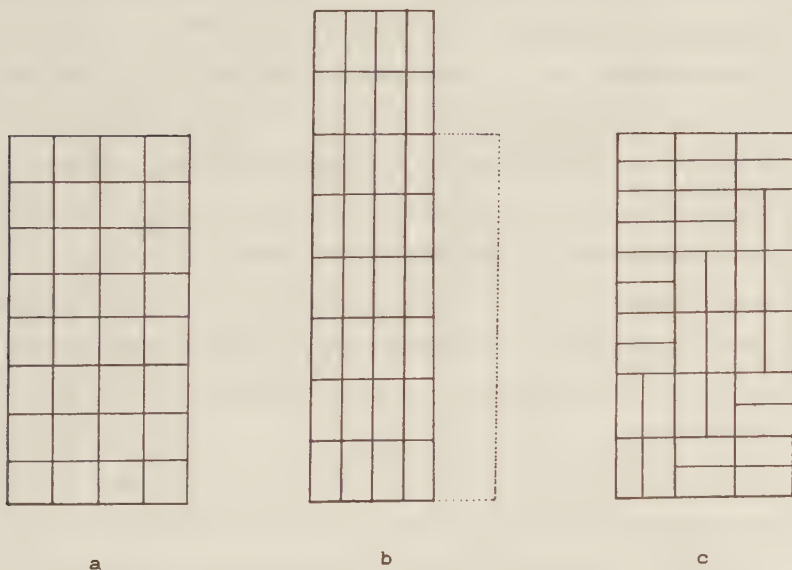


Abb. 19: Modell für die Verzwillingung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

4.1.5. Zusammenfassung

Phasenreine Proben von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lassen sich durch eine Festkörperreaktion aus Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid herstellen. Der erste, ca. 20 Stunden dauernde Reaktionsschritt bei 1193 K führt schon weitgehend zur gewünschten Verbindung. Der schwarze Sinterkörper wird fein gemörsert und als Pulver oder nach Pressen zu Tabletten weitere 20 Stunden auf 1213 K erhitzt. Bei dieser Temperatur ist eine tetragonale Hochtemperaturphase stabil. Aufgrund der bei Raumtemperatur geringen Sauerstoffbeweglichkeit kann diese durch Abschrecken erhalten werden. Langsames Abkühlen an Luft oder in Sauerstoff führt zu Sauerstoffsättigung. Die Verbindung wird orthorhombisch und bei ca. 93 K supraleitend. Der Phasenübergang tetragonal - orthorhombisch ist reversibel. Die Höhe der Sprungtemperatur ist vom Sauerstoffgehalt abhängig. Die tetragonale Phase ist nicht supraleitend. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes eignet sich am besten die iodometrische Titration. Dieses Verfahren zeichnet sich durch hohe Genauigkeit bei Einsatz von wenig Probenmaterial aus.

4.2. Einkristalle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ schmilzt inkongruent bei ca. 1250 K an Luft /80/. Aus diesem Grund scheiden Verfahren zur Kristallzüchtung, wie z.B. Schmelzen und anschließendes langsames Abkühlen, aus. Kleinere Kristalle bis ca. 200 μm Kantenlänge können aus bei zu hoher Temperatur präparierten keramischen Proben gewonnen werden. Versuche mit Kaliumfluorid als Flußmittel führten weder bei Einsatz der Ausgangsoxide noch beim "Umkristallisieren" von supraleitendem Pulver zu den gewünschten Kristallen. Auch die in der Literatur beschriebenen Versuche mit einer Reihe gebräuchlicher Flußmittel waren erfolglos /81,82/. Wir konnten Kristalle aus einem kupferoxidreichen Gemisch erhalten /83/. Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid wurden im Verhältnis 12:42:46 in einem Aluminiumoxidtiegel bei 1423 K geschmolzen. Die Schmelze wurde nach ca. 2 Stunden aus dem Ofen genommen und rasch an der Luft abgekühlt. Danach wurde mehrere Tage bei 1103 K getempert. Nach langsamem Abkühlen wurden die entstandenen Kristalle mechanisch von der erstarrten Schmelze getrennt. Durch das schnelle Abschrecken sollte erreicht werden, daß sich nur einige wenige Kristallkeime bilden, der Rest der Schmelze aber amorph erstarrt. Durch das anschließende Tempern in der Nähe der Schmelztemperatur wäre ein Wachstum der vorhandenen Keime sicher günstiger als die Entstehung neuer Keime gewesen. Die Ergebnisse zeigen allerdings, daß die Zahl der Keime durch Abschrecken nicht verringert werden konnte.

Weitere Versuche wurden mit kupfer- und bariumreichen Systemen unternommen. Die hierbei erhaltenen Kristalle sind größer und haben besser ausgebildete Oberflächen. Zudem konnte die Reaktionstemperatur von 1423 K auf 1323 K gesenkt werden. Wiederum erwies es sich als sehr schwierig, die Kristalle zerstörungsfrei von der sie umgebenden Matrix zu isolieren. Es gibt kein Lösungsmittel, das selektiv die Schmelze entfernt, ohne die Kristalle zu beschädigen.

Als geeignetste Methode, die entstandenen Kristalle auch unbeschädigt zu isolieren, erwies sich folgende:

Die Ausgangsstoffe Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid werden nicht gemörsert, sondern nur locker mit einem Spatel vermischt. Besonders wichtig hierbei ist das Vorhandensein größerer Bariumcarbonatteilchen. Das bei deren thermischer Zersetzung freiwerdende Kohlendioxid bildet in der Schmelze Hohlräume, in die hinein die Kristalle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ bevorzugt wachsen (Abb. 20). Mit Hilfe dieser künstlichen Drusen können Kristalle bis ca. 2mm Kantenlänge gewonnen werden.



Abb. 20: Blick in eine Druse im Schmelzkuchen. Gut zu sehen ist der plättchenförmige Habitus der Kristalle.

Als Tiegelmateriel wurde Phythagoras, Platin, Aluminiumoxid und stabilisiertes Zirkondioxid eingesetzt. Tiegel aus Phythagoras sind ungeeignet, sie werden innerhalb kurzer Zeit von der Schmelze angegriffen. Platintiegel zeigen ebenfalls deutlich erkennbare Korrosionsspuren. Nach Reaktionen in Platintiegeln waren unter dem Mikroskop auch schwarze, nadelförmige Kristalle erkennbar, bei denen es sich vermutlich um $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ /84/ oder $\text{Ba}_4(\text{Cu,Pt})\text{O}_6$ /85/ handelt. Geeignet für die Herstellung von Einkristallen erwiesen sich Tiegel aus Aluminiumoxid und Zirkondioxid, die auch nach mehrmaligem Gebrauch keine sichtbare Korrosion zeigten. Kristalle aus Aluminiumoxidthiegeln haben

zwar ein T_C^{onset} von ca. 90 K, die Übergangsbreiten sind jedoch mit einigen Kelvin recht groß. Eine Messung des Aluminiumgehaltes mittels ICP-AES von Schmelze und Kristall ergab einen Wert von 0.3 %. . In keramischem Material lassen sich einige Prozent Aluminium zudosieren, ohne daß sich die supraleitenden Eigenschaften deutlich verschlechtern /86/. Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß in der Keramik der Fremdstoff Al_2O_3 auf Korngrenzen ausgeschieden wird, unter den Bedingungen der Kristallzüchtung jedoch in den Kristall eingebaut wird.

Als am besten geeignet für die Herstellung von supraleitenden Einkristallen erwiesen sich Tiegel aus stabilisiertem Zirkondioxid. Sowohl die Höhe der Sprungtemperatur als auch die Übergangsbreite von darin gewonnenen Kristallen zeigten sich vergleichbar mit den Werten guter polykristalliner Proben.

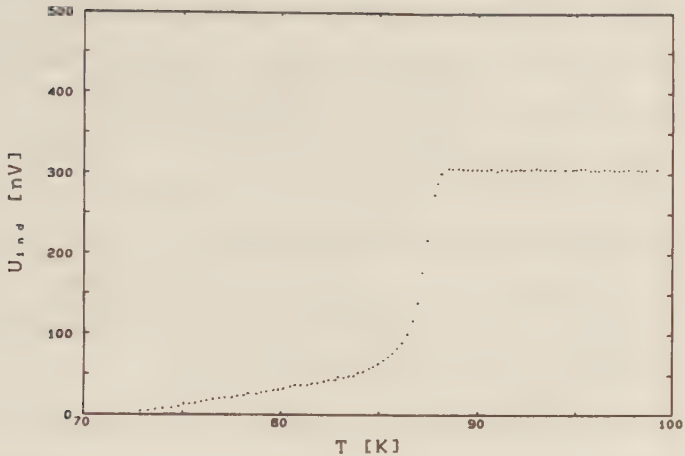


Abb. 21: Messung der ac-Suszeptibilität eines Kristalls von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Bei der Herstellung erwies sich die Stöchiometrie $YBa_4Cu_{10}O_{15.5}$ als am besten geeignet. Diese Mischung setzt sich formal etwa aus $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und 2 $BaCu_2O_4$ zusammen. Kristalle können auch durch Zugabe von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ zu einer entsprechenden Menge Bariumcarbonat und Kupferoxid oder $BaCu_2O_4$ erhalten werden, jedoch in geringerer Größe und Anzahl. Die besten Ergebnisse lassen sich wie folgt erreichen:

Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid werden im Molverhältnis 0.5 : 4 : 10 gemischt und in einen Zirkonoxidtiegel gefüllt. In 5 Stunden wird auf 1323 K aufgeheizt, diese Temperatur dann 5 Stunden gehalten. Das Abkühlen auf 573 K erfolgt in 200 Stunden. Die Kühlrate von

knapp 4 K/h ist ausreichend. Noch langsames Abkühlen führte weder zu größeren noch zu besseren Kristallen. Das Kühlen von 573 K auf Raumtemperatur kann sehr schnell erfolgen. In der erstarrten Schmelze sind an der Oberfläche große, glänzende Kristalle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zu erkennen. Beim Zerschlagen des Schmelzkuchens zeigen sich Hohlräume, in die hinein die plättchenförmigen Kristalle gewachsen sind (Abb. 20). Die Eigenschaften der so erhaltenen Kristalle hängen vom Sauerstoffindex ab.

Für eine chemische Analyse sind die vorhandenen Kristalle zu klein. Die Kristalle wachsen in a-b-Richtung schneller als in c-Richtung. Die c-Achse steht demnach senkrecht zur Plättchenoberfläche. Wie bereits unter Punkt 4.1.3.3. beschrieben, hängt die Länge der c-Achse vom Sauerstoffgehalt ab. Dank der geringen Dicke der Kristalle (einige 10 μm) können sie mit einem 2-Kreis-Diffraktometer untersucht werden, ohne daß die Beugungsgeometrie zu sehr gestört wird. Die Kristalle werden hierzu einfach flach auf die auch für Pulveruntersuchungen verwendeten Glasplatten gelegt. Auf diese Weise erhält man nur die (001)-Reflexe, die aber zur Bestimmung der c-Achse und damit des Sauerstoffgehaltes ausreichen (Abb. 22). Aus der Lage des (007)-Reflexes läßt sich die Länge der c-Achse mit großer Genauigkeit messen. In Abb. 23 ist die Verschiebung dieses Reflexes zu größeren Winkeln nach Tempern in Sauerstoff zu erkennen.

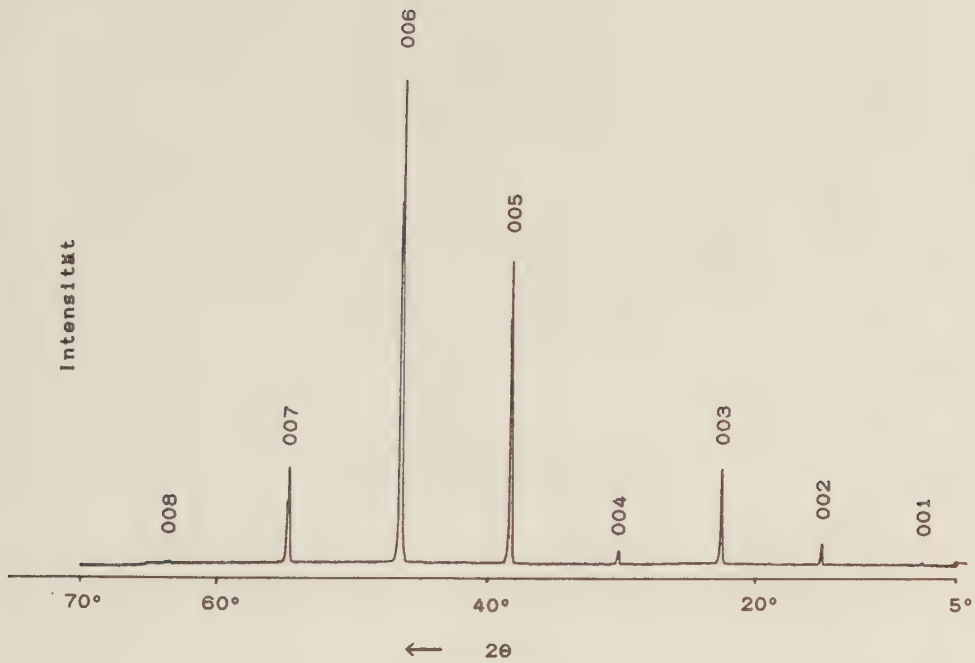


Abb. 22: Diffraktogramm eines Kristalls von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

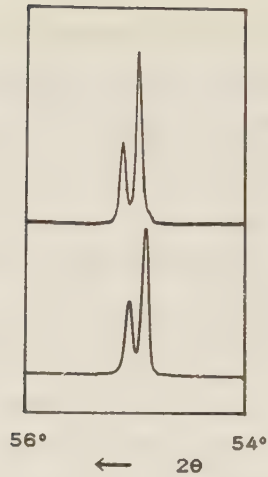


Abb. 23: (007)-Reflex vor (unten) und nach (oben)
dem Tempern in Sauerstoff

Tabelle 5: Sauerstoffgehalt vor und nach dem Tempern

Länge der c-Achse [nm]		Sauerstoffindex	
vor	nach	vor	nach
1.1697	1.1688	6.82	6.835
1.1691	1.1682	6.825	6.85
1.1697	1.1689	6.82	6.835
1.1747	1.1691	6.5	6.825
1.1692	1.1681	6.825	6.85
1.1705	1.1683	6.75	6.85

Aus den so ermittelten Werten für den Sauerstoffgehalt ergibt sich für mehrere Kristalle im Mittel $O_{6.76}$. Um den Sauerstoffgehalt zu erhöhen, ist es nötig, die Kristalle sehr lange zu tempern. In Tabelle 5 sind die Längen der c-Achsen und die daraus folgenden für Kristalle vor und nach Tempern in Sauerstoffatmosphäre angegeben. Gute Ergebnisse werden erreicht, wenn die Temperatur im Verlauf von 10 Tagen von 723 K auf 623 K gesenkt wird. Thermogravimetriemessungen zeigen, daß in diesem Temperaturbereich Sauerstoffsättigung erfolgt. Nach dem Tempern hat sich der Sauerstoffindex auf durchschnittlich 6.84 erhöht. Bei einer Wiederholung des Temperns konnte keine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes mehr erreicht werden.

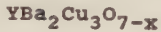
Mehrere Einkristalle wurden auch mit einem 4-Kreis-Diffraktometer untersucht. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von TEM-Untersuchungen /87/ und Schliffbildern wurde starke Verzwillingung der orthorhombischen Phase festgestellt.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Kristallographie und Mineralogie der LMU wurden deshalb möglichst kleine Einkristalle präpariert und geröntgt. Ein Kristall mit ca. $8 \times 8 \times 8 \mu m^3$ erwies sich durch röntgenographische Untersuchungen als zwillingsfrei /88/. Weder bei Messungen mit Mo- noch mit Cu-Strahlung konnte die für eine Verzwillingung erwartete Aufspaltung von Reflexen gesehen werden. Die untersuchten Reflexprofile, zweidimensionale Scans in der Ω - θ -Ebene und einfache Ω -scans bei verschiedenen ψ -Werten zeigten eindeutig, daß der Kristall nicht verzwillingt war. Die Gitterdaten weisen eindeutig auf einen orthorhombischen

Kristall mit $a = 0.384\text{nm}$, $b = 0.388\text{nm}$, $c = 1.165\text{nm}$ hin. Die Länge der c-Achse läßt auf einen Sauerstoffgehalt von ca. O_7 schließen. Lichtmikroskopische Untersuchungen deuteten darauf hin, daß es sich nicht um einen in dieser Form gewachsenen Einkristall handelte, sondern eher um ein Bruchstück eines größeren Kristalls.

Der Kristall ging durch unglückliche Umstände leider verloren, bevor an ihm weitere physikalische Messungen durchgeführt werden konnten. Die Präparation eines weiteren orthorhombischen, zwillingsfreien Kristalls gelang trotz wiederholter Versuche nicht mehr.

4.3. Dotierungen und Substitutionen an



4.3.1. Substitutionen für Yttrium

4.3.1.1. Seltene Erden

Der supraleitende Zustand wird nicht nur durch ein äußeres Magnetfeld $H > H_{C2}$, sondern auch durch von paramagnetischen Ionen (z.B. Fe, Co, Seltene Erden) ausgehenden Magnetfeldern zerstört. In den klassischen Supraleitern genügen wenige Atomprozent magnetischer Fremdatome, um die Supraleitung zu unterdrücken. Interessant ist die Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung, die in Chevrelphasen wie AMo_6S_8 ($A = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) und in ARh_4B_4 ($A = \text{Nd, Sm, Er, Tm}$) /89/ auftritt, allerdings mit deutlich tieferer Sprungtemperatur als in strukturgleichen Verbindungen mit diamagnetischen Ionen A.

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kann Yttrium durch magnetische Seltene Erden ersetzt werden, ohne daß ein Einfluß auf die Höhe der Sprungtemperatur feststellbar ist. In $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit $T_C > 90 \text{ K}$ /90/ tritt bei $T_N \approx 2.2 \text{ K}$ eine spontane antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente des Gadoliniums auf /89/.

Yttrium kann durch Lanthan /91/ und alle Seltenen Erden bis auf Ce, Pr und Pm ersetzt werden, ohne daß die Hochtemperatursupraleitung nennenswert beeinflußt wird. Hierbei treten weder bei der Struktur noch bei den elektrischen Ei-

genschaften signifikante Unterschiede auf /92,93,94,95/. $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ und $\text{PmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zeigen zwar noch die gleiche Struktur, sind aber nicht mehr supraleitend. Mit Cer ist die 1-2-3-Struktur nicht mehr realisierbar. Der Grund hierfür dürfte die mögliche Vierwertigkeit dieser Elemente sein.

4.3.1.2. Elemente der III.Hauptgruppe

Aus Bariumcarbonat, Kupferoxid und den Oxiden von Indium, Gallium und Thallium wurde versucht, Verbindungen der Stöchiometrie $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{A} = \text{In, Ga, Tl}$) herzustellen. Mit Indium und Gallium konnten nur graue Produkte hergestellt werden, die nicht weiter untersucht wurden. Für thalliumhaltige Proben wurden Kupferoxid und Bariumcarbonat im Verhältnis 3:2 bei 1073 K zu einem schwarzgrauen Produkt umgesetzt. Nach dem Mörsern wurde dieses mit Thalliumoxid vermischt und für 15 Stunden auf 783 K erhitzt. Nach langsamem Abkühlen zeigten die Proben metallisches Leitvermögen bis 4 K. Supraleitung wurde nicht festgestellt. Bei den Röntgendiffraktogrammen besteht keine Ähnlichkeit mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oder den supraleitenden Verbindungen im System Tl-Ca-Ba-Cu-O .

4.3.2. Substitutionen für Kupfer

4.3.2.1. Keramisches Material

Weitere interessante Substitutionen wurden für Kupfer durchgeführt. In der Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ existieren zwei nicht-äquivalente Positionen für Kupfer, Cu1 auf (0 0 0) und Cu2 auf (0 0 1/3) und (0 0 2/3). Zusammen mit der unterschiedlichen Koordinationssphäre, den verschiedenen Bindungslängen und der daraus vermuteten unterschiedlichen Ladung der beiden Kupferatome ergeben sich mehrere Möglichkeiten zur Substitution.

Von Y. MAENO u. a. /96/ wurden für Kupfer Elemente aus der vierten Periode zu Verbindungen der Formel $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{7-x}$, $y = 0.033$, $M = \text{Fe, Co, Ni, Zn und Ga}$, eingesetzt. Für alle diese Elemente nahmen die Sprungtemperaturen ab, und zwar umso mehr, je weiter das Element in der Periode vom Kupfer entfernt ist. Für Nickel und Zink ergab sich metallische Leitfähigkeit, Eisen, Kobalt und Gallium führten zu Halbleitern. Die Strukturen sind bei Nickel- und Zinkdotierung orthorhombisch. Eisen, Kobalt und Gallium in den hier eingesetzten Konzentrationen bewirken einen Übergang zur tetragonalen Phase. Die Erniedrigung ist nicht von magnetischen oder nichtmagnetischen Eigenschaften der Dotierelemente, wohl aber von deren Ladung abhängig. Nickel und Zink sind zweiwertig und besetzen Cu2-Plätze, Eisen, Kobalt und Gallium sind dreiwertig und werden auf Cu1-Plätzen eingebaut. Supraleitung in der tetragonalen Mo-

difikation läßt daran zweifeln, daß die eindimensionalen CuI-O-Ketten die Träger des Suprastroms sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch G.XIAO u.a. /97/ und J.F.BRINGLEY u. a. /98/. Uneinigkeit herrscht über die Folgen einer Dotierung mit Aluminium, von der T_C -Werte > 80 K in Keramikmaterial bei bis zu 10% Al berichtet werden, aber keine Supraleitung in Einkristallen ab 3% Al /99/. Eigene Untersuchungen zu einer Dotierung mit Aluminium wurden an aus Aluminiumoxidziegeln gewonnenen Kristallen durchgeführt. Ti- /100/, Cr- /101/, Ag- /102/ und Au Substitutionen /86/ führten ebenfalls zu einer Senkung der Sprungtemperaturen. In Tabelle 6 sind die Einflüsse verschiedener Dotierungen auf $YBa_2Cu_3-yM_yO_{7-x}$ aufgeführt.

Tabelle 6: Einfluß der Dotierung auf die Sprungtemperatur
und das Kristallsystem in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y\text{O}_{7-x}$ /86/

M	Elektronen konfiguration	y	Dotierungs- ort	Kristall- system	T _C [K]
Al ³⁺	2s ² 2p ⁶	0.03	Cu1	tetr.	92
		0.07	Cu1	tetr.	<4,85
Fe ³⁺	3d ⁵	0.10	Cu1,2	tetr.	38
		0.17	Cu1	tetr.	0
Co ³⁺	3d ⁶	0.10	Cu1	tetr.	21
		0.33	Cu1	tetr.	0
Ni ²⁺	3d ⁸	0.10	Cu2	orth.	40
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0.15	Cu2	orth.	0
Ga ³⁺	3d ¹⁰	0.20	Cu1	tetr.	60
Au ³⁺	5d ⁸	0.01	Cu1	orth.	92
		0.05			89
		0.07			92
		0.10			89

4.3.2.2. Galliumdotierte Einkristalle

Unter Zugabe von 5 Molprozent Galliumoxid des Kupfergehaltes zu einer Mischung aus Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid im Verhältnis 0.5 : 4 : 10 wurden unter den

unter Punkt 4.2. beschriebenen Bedingungen Einkristalle hergestellt. Die aus dem Schmelzkuchen gewonnenen Kristalle sind kleiner als bei Versuchen ohne Galliumoxidzusatz. Nur wenige Kristalle zeigen gute Oberflächen. Röntgenographische Untersuchungen mit einem 4-Kreis-Diffraktometer an zwei Kristallen zeigten tetragonale Symmetrie. In Tabelle 7 sind die Gitterkonstanten für die beiden Kristalle aufgeführt. Scans über einzelne Reflexe zeigten deren große Breite, jedoch keine Aufspaltungen.

Tabelle 7: Gitterkonstanten von Ga-dotierten Kristallen.

Kristall 1	$a = 0.3847(1) \text{ nm}$	$c = 1.1667(3) \text{ nm}$
Kristall 2	$a = 0.3851(1) \text{ nm}$	$c = 1.1695(3) \text{ nm}$

Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität ergaben Sprungtemperaturen bis knapp 90 K, teilweise jedoch mit zweistufigem Übergang. Unter polarisiertem Licht waren keine Zwillingslamellen zu sehen. Weitere Untersuchungen werden zur Zeit noch durchgeführt.

4.3.3. Teilweiser Ersatz von Sauerstoff durch Fluor

Die Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ sollte aus Bariumcarbonat, Bariumfluorid, Yttriumoxid und Kupferoxid hergestellt werden. Die Proben wurden analog Punkt 4.1.1. hergestellt und bestanden zu einem großen Teil aus einer grünen Phase. In keinem Fall wurden höhere Sprungtemperaturen als für die nicht fluorierte Stammverbindung gemessen. Die spezifischen Widerstände der fluorierten Proben waren durchweg höher, was auf mehrphasige Proben hindeutet.

Nach der Veröffentlichung von S.R.OVSHINSKY u. a./49/, die in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_2\text{O}_x$ Supraleitung bei 155 K gemessen hatten, wurde auch deren Herstellungsmethode ausprobiert. Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_4\text{O}_{4.5}$ wurden aus Yttriumoxid, Bariumcarbonat und Kupferoxid bzw. Yttriumoxid, Bariumfluorid und Kupferoxid hergestellt. Die Herstellung erfolgte für beide Verbindungen wie unter Punkt 4.1.1. beschrieben. Aus Yttriumoxid, Bariumfluorid und Kupferoxid entstanden blaugrüne Sinterkörper, die sich bei der röntgenographischen Untersuchung als mehrphasig erwiesen. Die beiden Verbindungen wurden im Verhältnis 1:1 gemischt, zu Tabletten gepreßt, bei 1223 K für 48 Stunden erhitzt und anschließend langsam im Sauerstoffstrom abgekühlt. Weder aus Aluminiumoxid-, Zirkonoxid- noch aus Platintiegeln konnten phasenreine Proben erhalten werden. Sämtliche Proben bestanden aus schwarzen und grünen Teilen. Die Proben zeigten beim Abkühlen halbleitendes Ver-

halten mit zum Teil drastischen Widerstandsabnahmen unterhalb von 90 K. Durch mehrmaliges Wiederholen des letzten Reaktionsschrittes konnte metallisches Widerstandsverhalten und eine Sprungtemperatur von ca. 90 K erreicht werden. Abb. 24 zeigt eine Leitfähigkeitsmessung einer Probe mit der nominellen Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_2\text{O}_{4.5}$ und recht schmalem Übergang. In keinem Fall konnten plötzliche Widerstandsabnahmen oder magnetische Anomalien oberhalb 93 K gesehen werden.

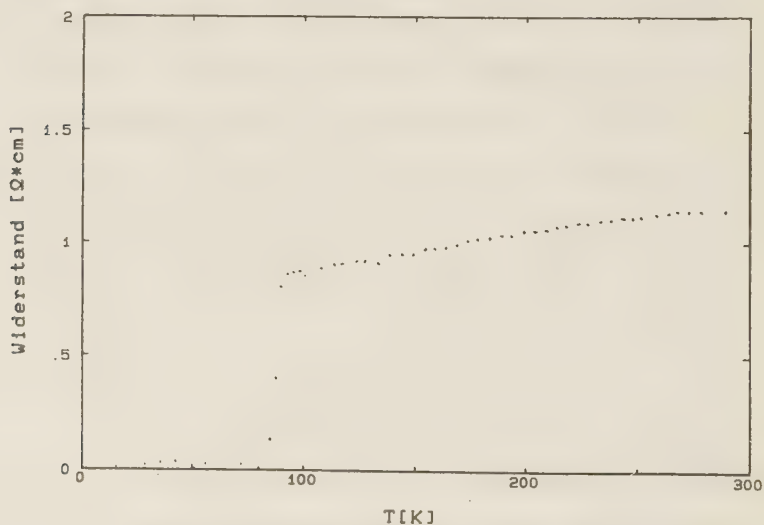


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5}\text{F}_2$

Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß die Proben im wesentlichen aus vier Phasen bestehen: BaF_2 (Franckdicksonit, JCPDS-Nr. 4-0452), CuO (Tenorit, JCPDS-Nr. 5-0661), Y_2BaCuO_5 (JCPDS-Nr. 38-1434) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

(JCPDS-Nr. 38-1433). Abb. 25 zeigt das Diffraktogramm mit der Zuordnung der stärksten Reflexe. Das Ramanspektrum in Abb. 26 einer fluorierten Probe ist identisch mit dem von Y_2BaCuO_5 . Auch bei mehrphasigen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben dominiert diese Phase das Raman-Spektrum /103/. Die im Diffraktogramm enthaltenen Reflexe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sind verbreitert, Aufspaltungen sind nur noch schwer zu sehen. An Hand der Reflexintensitäten kann jedoch geschlossen werden, daß die orthorhombische Phase vorliegt. Bei einer teilweisen Fluorierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wären wegen der gleichen Größen von O^{2-} (0.132 nm) und F^- (0.133 nm) /104/ keine drastischen Änderungen der Gitterparameter zu erwarten. Mit dem gemessenen Diffraktogramm ist es jedoch wegen der zahlreichen Fremdphasenreflexe nicht sinnvoll, Gitterkonstanten zu berechnen.

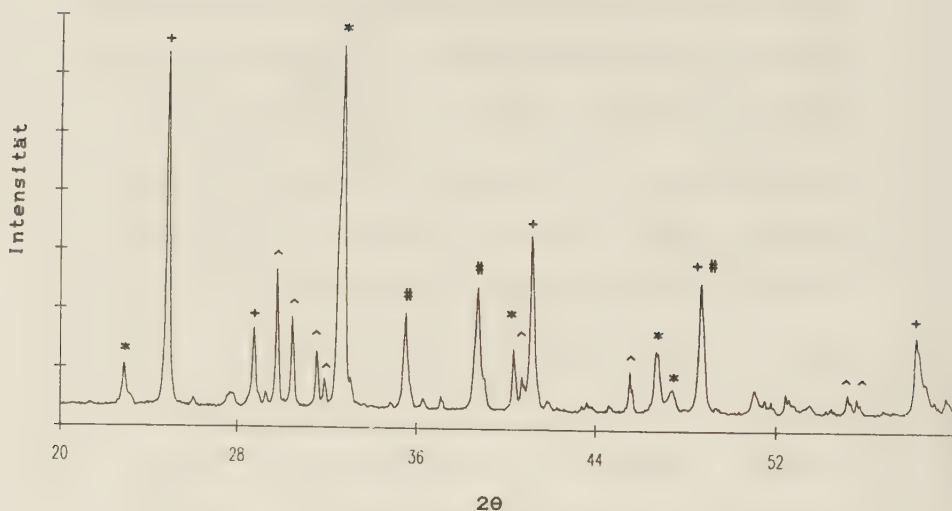


Abb. 25: Diffraktogramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5}\text{F}_2$

Zuordnung der stärksten Reflexe im Diffraktogramm:

* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

+ BaF_2

CuO

^ YBaCuO_5

Die Frage, ob sich die gewünschte fluorierte Verbindung gebildet hat, läßt sich somit nicht eindeutig beantworten. Aufgrund der Leitfähigkeitsmessung und des Diffraktogramms erscheint es jedoch zweifelhaft, ob sich eine neue Phase gebildet hat. Vermutlich ist für die gemessene Supraleitfähigkeit

higkeit die bereits bekannte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase verantwortlich.

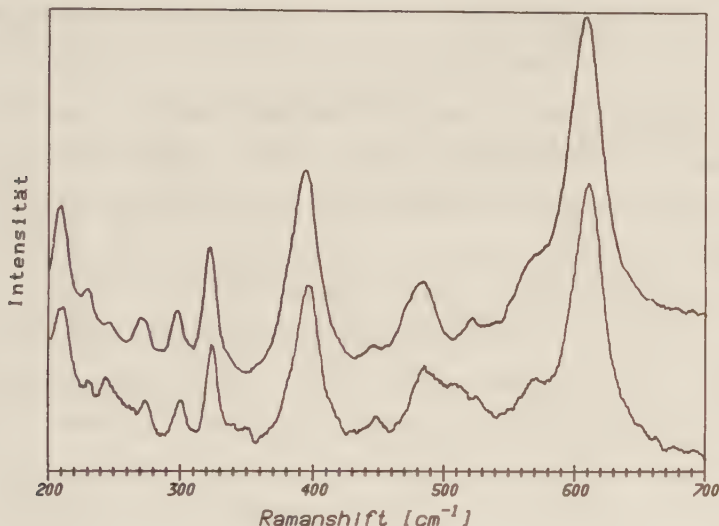


Abb. 26: Ramanspektrum von Y_2BaCuO_5 (obere Kurve)
und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4.5}\text{F}_2$ (untere Kurve)

Auf Versuche, Fluor nicht durch Bariumfluorid sondern durch Yttriumfluorid und Kupferfluorid oder durch Fluorieren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit der von F. PORTELE u. a. /105/ beschriebenen Methode einzubauen, wurde nach den Ergebnissen von H.H. WANG u. a. /106/ verzichtet.

Weder die Berichte von S. R. OVSHINSKY u. a. noch die von M. XIAN-REN u. a. /107/ über Null-Widerstand bei 148.5 K durch Fluorionenimplantation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ konnten bisher von anderen Gruppen bestätigt werden.

4.3.4. Substitutionen für Barium

4.3.4.1. $\text{YPb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Aus Yttriumoxid, Bleioxid und Kupferoxid in der gewünschten Stöchiometrie entstand bei 923 K-943 K zunächst ein graues Produkt. Wiederholen des Reaktionsschritts und Kühlen in Sauerstoffatmosphäre führte zu einer braunen Verbindung, die nicht weiter untersucht wurde.

Aus Yttriumoxid, Bleifluorid und Kupferoxid wurde versucht, eine Verbindung mit der Stöchiometrie $\text{YPb}_2\text{Cu}_3\text{F}_4\text{O}_x$ herzustellen. Bei 923 K entstand ein anthrazitfarbener Sinterkörper. Eine Verbindung der Stöchiometrie $\text{YPb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, die mit der fluorierten Probe im Verhältnis 1:1 reagieren sollte, wurde aus Yttriumoxid, Bleioxid und Kupferoxid hergestellt. Das graue Pulver wurde nach Mischen und Mörsern mit $\text{YPb}_2\text{Cu}_3\text{F}_4\text{O}_x$ zu Tabletten gepreßt. Diese schmolzen jedoch bereits bei 923 K. Das schwarzgraue Produkt war nicht supraleitend. Eine Reaktion von Yttriumoxid, Bleioxid, Bleifluorid und Kupferoxid in der o.g. Stöchiometrie führte bei 923 K - 943 K zu einem braunen Produkt, das aufgrund seiner Farbe nicht weiter untersucht wurde.

4.3.4.2. $\text{YBa}_{2-z}\text{Sr}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Proben mit der Stöchiometrie $\text{YBa}_{2-z}\text{Sr}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden nach der üblichen Methode (Punkt 4.1.1.) aus Yttriumoxid, Bariumcarbonat, Strontiumcarbonat und Kupferoxid mit $z =$

0.5, 1 und 1.5 hergestellt. Es ergab sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Strontiumkonzentration, der Sprungtemperatur und der Höhe des Widerstands. Mit steigendem Strontiumgehalt sinkt die Sprungtemperatur, der Widerstand im normalleitenden Zustand steigt stark an (Abb. 27). Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands geht für $z = 1.5$ in ein halbleitendes Verhalten über.

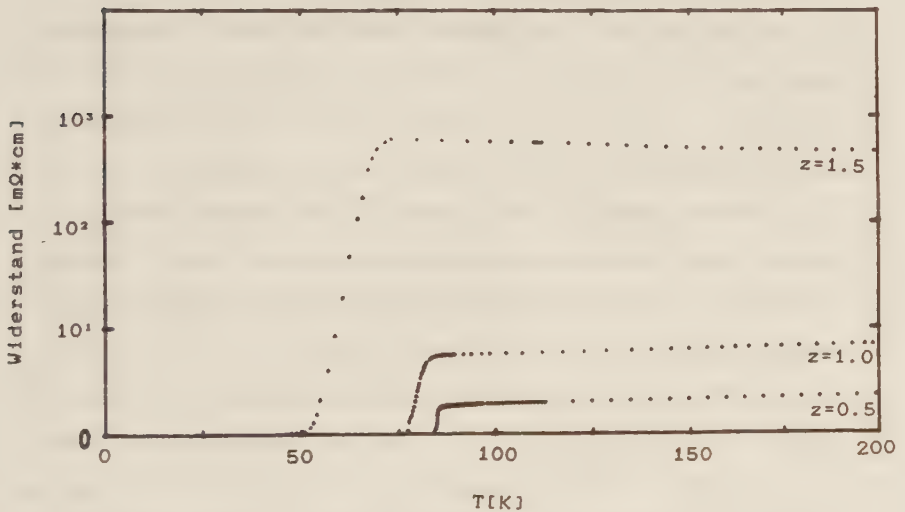


Abb. 27: Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene z -Werte

4.3.4.3. $\text{YBa}_{2-z}\text{K}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Da die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ stark von den ungewöhnlichen strukturellen Eigenschaften des Kupfer-Sauerstoff-Teilgitters abhängen, wurde versucht, durch Substitution darauf Einfluß zu nehmen.

Wegen der nahezu identischen Größe bietet sich Kalium als Ersatz für Barium an (Ionenradien : $\text{Ba}^{2+} = 0.144 \text{ nm}$, $\text{K}^+ = 0.146 \text{ nm}$) /104/. Eine starke Änderung der Gitterparameter oder gar eine Änderung der Kristallstruktur ist nicht zu erwarten.

Da bisher noch nicht geklärt ist, welche Rolle die formale Oxidationsstufe des Kupfers in den Oxiden für die supraleitenden Eigenschaften spielt, eröffnet hierbei die Änderung der gesamten positiven Ladung in der Verbindung zwei Möglichkeiten:

- 1) der Sauerstoffgehalt der Verbindung $\text{Ba}_{2-z}\text{K}_z\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ ändert sich nicht, dafür das Verhältnis $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$
- 2) die formale Oxidationsstufe des Kupfers bleibt gleich und der Sauerstoffgehalt wird entsprechend der Substitution z geringer.

Da das Verschwinden von Supraleitung an einem Punkt eintritt, an dem wegen Sauerstoffverlustes gleichzeitig die formale Oxidationsstufe von Kupfer ≤ 2 wird, und die Strukturumwandlung von orthorhombisch nach tetragonal erfolgt, ließe jeder der beiden obengenannten Effekte eine Entzerrung der Ereignisse und somit eine leichtere Deutung erwarten.

Die Verbindungen mit der Stöchiometrie $\text{YBa}_{2-z}\text{K}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit $z = 0.1 - 1$ in Schritten von 0.1 wurden analog Punkt 4.1.1. hergestellt. Dabei zeigte sich, daß mit steigendem Kaliumgehalt der Anteil der Fremdphasen bei gleicher Reaktionszeit größer wurde. Dies zeigte sich auch optisch durch das Vorhandensein einer grünen Phase, die als Y_2BaCuO_5 identifiziert wurde. Die Proben (Tabletten und Pulver) wurden daher mehrmals gemörsert, teils gepresst und zur Reaktion gebracht. Das Abkühlen erfolgte langsam im Sauerstoffstrom. Der Fortschritt der Reaktion wurde anhand von Röntgendiffraktogrammen verfolgt.

Ein Vergleich der d-Werte der Fremdphasenreflexe mit der JCPDS-Datei ergab, daß ein großer Teil aus nicht umgesetzten Tenorit (CuO , Karten Nr. 5-0661) besteht. Die zusätzlich auftretenden Reflexe im Bereich $2\theta = 28^\circ - 32^\circ$ werden auch von anderen Gruppen, verstärkt bei kleinen Werten von x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, festgestellt /57/. Reflexe in diesem Bereich werden den Oxiden Y_2BaCuO_5 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Y}_2\text{BaCu}_3\text{O}_7$ zugeordnet.

Allgemein läßt sich folgende Beobachtung an den Fremdphasenreflexen mit den 2θ -Werten 29.85° , 30.47° , 31.58° , 31.92° , 33.14° machen:

- Die Reflexe werden mit zunehmender Reaktionszeit schwächer
- Je höher die Kalium-Substitution, umso stärker sind sie nach gleicher Reaktionszeit.
- Sie ließen sich bei höheren Kalium-Gehalten schwerer reduzieren.

Für z -Werte > 0.3 konnten keine einphasigen Proben mehr hergestellt werden. Proben mit $z = 0.1, 0.2$ und 0.3 zeigten nach mehrmaligem Wiederholen des Reaktionsschritts keine nennenswerten Reflexe von Fremdphasen in den Diffraktogrammen. Bei Proben mit $z > 0.3$ ging der Anteil an Fremdphasen zunächst bei jedem Reaktionsschritt etwas zurück, dann folgte jedoch eine Zersetzungsreaktion, erkennbar am Ansteigen der Intensitäten der Fremdphasenreflexe (Abb. 28). Eine Berechnung der Gitterkonstanten zeigt, daß sich die c -Achse mit zunehmender Reaktionszeit verlängert. Die a - und b -Achsen zeigen keine signifikanten Änderungen. In Tabelle 8 sind die Gitterkonstanten der Verbindung mit der erwünschten Stöchiometrie $\text{YBa}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, in Tabelle 9 die von $\text{YBa}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nach 1, 2 und 3 Reaktionsschritten aufgeführt.

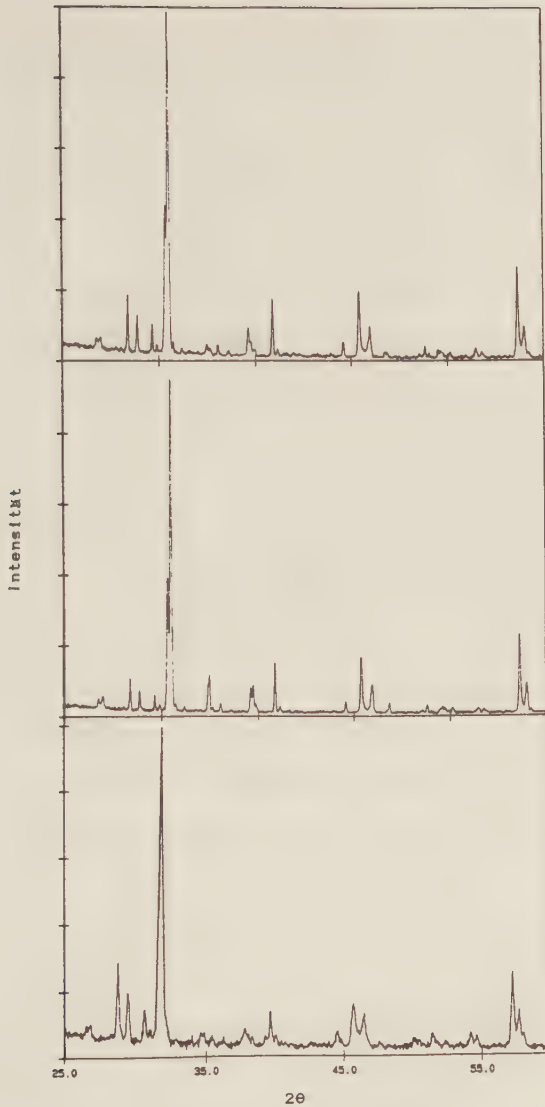


Abb. 28: Diffraktogramme von $\text{YBa}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nach
1, 2, und 3 Reaktionsschritten (von oben nach
unten)

Tabelle 8 : Gitterkonstanten [nm] von $\text{YBa}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Reaktions- schritt	a	b	c
1	0.3829	0.3892	1.1685
2	0.3829	0.3892	1.1689
3	0.3829	0.3895	1.1692

Tabelle 9 : Gitterkonstanten [nm] von $\text{YBa}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Reaktions- schritt	a	b	c
1	0.3833	0.3899	1.1684
2	0.3836	0.3897	1.1696
3	0.3827	0.3892	1.1696

Der Kaliumgehalt der Proben wurde mit AAS untersucht. Mit zunehmender Zahl der Reaktionsschritte wurden immer geringere Kaliumwerte gemessen. Nach drei bis vier Reaktionsschritten konnten nur noch viel geringere Kaliumwerte als erwartet gemessen werden. Die in Tabelle 10 aufgelisteten Werte zeigen, daß in Proben mit niedriger Dotierung praktisch kein Kalium mehr vorhanden ist.

Tabelle 10: Kaliumindices von $\text{YBa}_{2-z}\text{K}_z\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Kaliumindex	berechnet [Gew. %]	gefunden [Gew. %]
0.1	0.59	0.0077
0.4	2.49	0.034
1.0	6.87	0.50

Die bei der Reaktionstemperatur stattfindende Zersetzung des Kaliumcarbonat führt offensichtlich zu flüchtigen Kaliumverbindungen. Da zu keinem Zeitpunkt Reflexe von Kaliumoxiden in den Diffraktogrammen erkennbar waren, verflüchtigt sich das Kalium, vermutlich in oxidischer Form, entweder aus der supraleitenden Phase und/oder den gebildeten Fremdphasenoxiden. Die festgestellte Dilatation der c-Achse ist auf den durch Abdampfen von Kalium verursachten Sauerstoffunterschub zurückzuführen. Ein Teil des Kalium wird zuerst vermutlich in die Struktur des Supraleiters eingebaut und entweicht von dort beim weiteren Erhitzen.

Widerstandsmessungen an den Proben zeigten, daß die Sprungtemperatur mit steigender Dotierung abnimmt. Für $z = 0.1$, 0.2 und 0.3 ist die Abnahme gering, für $z > 0.3$ deutlich stärker (Abb. 29). Hier macht sich vermutlich noch der Effekt der Fremdphasen bemerkbar.

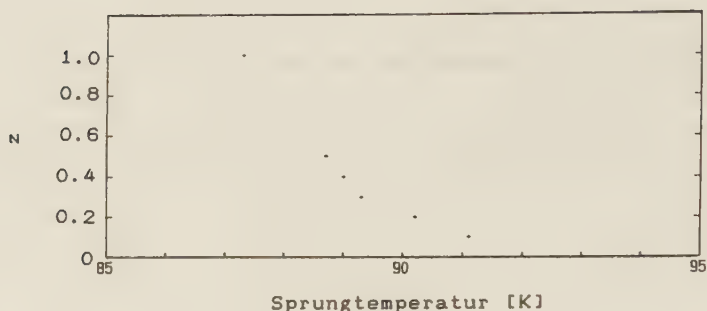


Abb. 29: Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Dotierkonzentration z .

Eine Analyse der Verbindungen mit $z = 0.1$, 0.2 und 0.3 zeigte, daß der Sauerstoffgehalt mit zunehmendem z geringer wird. Proben mit $z > 0.3$ wurden wegen der Fremdphasen nicht weiter untersucht.

Die Tendenz zu sinkenden Sprungtemperaturen mit steigendem z ist also auf den geringer werdenden Sauerstoffgehalt der Proben zurückzuführen.

Kaliumdotierte Proben lassen sich also durch Zugabe von Kaliumcarbonat nicht ohne die Verwendung von geschlossenen Gefäßen herstellen. Die Ergebnisse von J.FELLNER u. a. /108/, die mit derselben Methode kaliumdotierte Proben hergestellt haben wollen, stehen dazu im Widerspruch.

4.3.4.4. Schottky-Fehlstellen auf Bariumplätzen

4.3.4.4.1. Herstellung

Da bei den Versuchen, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mit Kalium zu dotieren, nie höhere Sprungtemperaturen gemessen wurden, wurde darauf verzichtet, die Reaktion in geschlossenen Gefäßen durchzuführen. Proben der Stöchiometrie $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lassen sich somit auf zwei Wegen herstellen: durch Zugabe einer gewissen Menge Kaliumcarbonat anstelle von Bariumcarbonat oder durch Unterschuß an Bariumcarbonat. Auch die Proben, die mit Bariumcarbonatunterschuß hergestellt wurden, mußten öfter gemörsert und erhitzt werden, um Phasenreinheit zu erreichen.

4.3.4.4.2. Strukturverfeinerung von $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Eine Probe mit der erwünschten Stöchiometrie $\text{YBa}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurde aus Bariumcarbonat, Kaliumcarbonat, Yttriumoxid und Kupferoxid mit der üblichen Methode hergestellt. Eine Analyse mit AAS zeigte, daß praktisch kein Kalium mehr vorhanden war (nur noch 0.0077 Gew.%). Der Fortgang der Reaktion wurde röntgenographisch verfolgt (Abb. 30).



Abb. 30: Diffraktogramme von $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nach
1, 2, und 3 Reaktionsschritten (von oben nach
unten)

Zur Neutronenbeugungsmessung wurden ca. 8 cm^3 der Probe in einem Achatmörser fein zermahlen und in eine zylinderförmige Vanadinkuvette gefüllt. Vanadin liefert wegen seiner geringen Streulänge von $b = 0.04 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ keine störenden Reflexe.

Die Messung wurde am Neutronendiffraktometer MAN I des Forschungsreaktors München in Garching durchgeführt. Aus dem erzeugten Spektrum an thermischen Neutronen wird mit einem ebenen Kupferkristall (220-Fläche) eine Wellenlänge von $\lambda = 0.1087 \text{ nm}$ herausgefiltert. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Nachweis der gestreuten Neutronen erfolgt gleichzeitig an zwei BF_3 -Zählrohren, die in einem festen Winkel von $21^{\circ}45'$ gegeneinanderstehen und mit einer Winkelauflösung von $1'$ im 2θ -Kreis um die Probe bewegt werden. Am MAN I wird im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie nicht jeweils eine feste Zeitspanne pro Meßschritt gemessen, sondern gegen eine vorgegebene Monitorrates. Der zwischen Monochromator und Probe befindliche Monitorzähler berücksichtigt Schwankungen im Reaktorfluß. Die durch die beiden Zählrohre aufgenommenen Spektren wurden im gemeinsamen Meßbereich überlagert, was zu einer besseren Zählstatistik führt. Die Messung wurde mit beiden Zählrohren über einen Bereich von 1° bis 81° in 2θ mit einer Schrittweite von fünf Winkelminuten (0.08333°) und einer Monitorrates von 323000 Zählereignissen gefahren. Die Überlagerung der beiden Spektren ergibt einen tatsächlichen Meßbereich von 1° bis 102.75° in 2θ . Auf eine Messung des Untergrundes wurde aus Zeitgründen verzichtet.

Mit den so gewonnenen Daten wurde eine Strukturverfeinerung nach der Rietveldmethode in der Raumgruppe P_{mmm} (Nr.47) durchgeführt. Abb. 31 zeigt die Meßkurve, die errechnete Kurve und die Differenz $I_{\text{obs.}} - I_{\text{cal.}}$ der Neutronenbeugungsmessung. Als Ausgangsmodell dienten die Daten von M.A.BENO u. a., /14/, an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.81}$ gemessen.

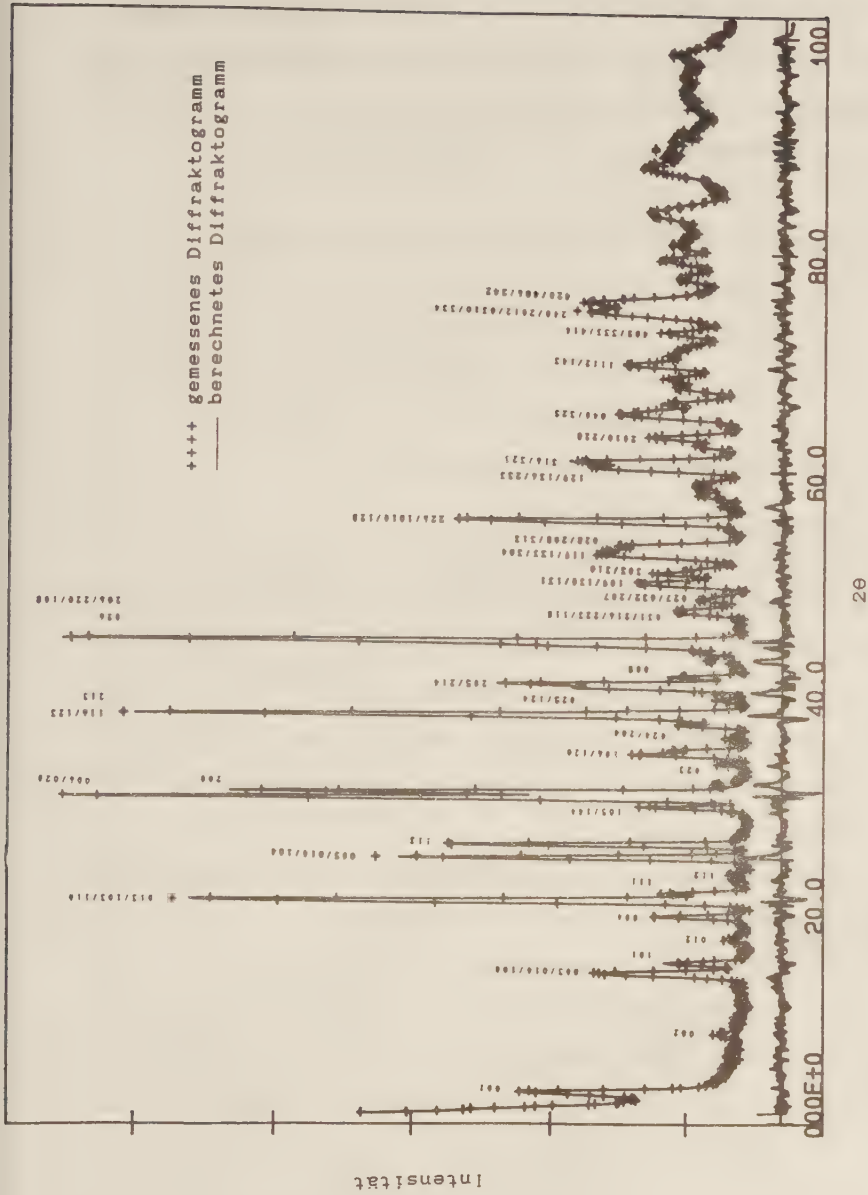


Abb. 31: Rietveldverfeinerungsprofile

Das unter den Verfeinerungsprofilen liegende Diagramm zeigt die Intensitätsunterschiede $I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$.

Über einen Bereich von $1^{\circ} - 102^{\circ}$ in 2θ wurde mit 363 Bragg-Reflexen eine Profilanpassung vorgenommen. Die Verfeinerung der Profilparameter der supraleitenden Phase lieferte eindeutige Werte für alle Parameter:

Nullpunkt	$-2.321(1)^{\circ}$ in 2θ
Skalierungsfaktor	$c = 0.0266(2)$
Halbwertsbreiten-	$u = 1.97(6)$
parameter	$v = -1.34(6)$
	$w = 0.337(8)$
Asymmetrieparameter	$A = 0.22(2)$

Da die Ortskoordinaten der Atome hinreichend genau bekannt waren, wurden speziell die Besetzungszahlen der Barium- und der Sauerstoffatome verfeinert.

Da durch AES-Messungen bereits bekannt war, daß sich kein nennenswerter Kaliumgehalt mehr in der Probe befand, wurde auf eine Verfeinerung der Kaliumbesetzungszahlen verzichtet.

Eine Verfeinerung der Bariumbesetzungszahl ergab einen Wert von $1.92(2)$.

Die Sauerstoffbesetzungszahlen wurden individuell verfeinert. Für N_{O4} [0 0 0.15] ergab sich $1.98(3)$, was im folgenden gleich zwei gesetzt und nicht weiter verfeinert wurde. Die Positionen von $O2$ [0.5 0 0.377] und $O3$ [0 0.5 0.377] verfeinerten sich zu $N_{O2} = 1.95(1)$ bzw. $N_{O3} = 1.96(3)$. Die $O1$ Position [0 0.5 0] weicht mit $N_{O1} = 0.82(2)$ erheblich vom Idealwert 1 ab. Daraus errechnet sich ein

Gesamtsauerstoffgehalt von 6.74(4). Der durch iodometrische Titration ermittelte Wert beträgt 6.78.

Aus der Verfeinerung ergaben sich die in Tabelle 11 aufgeführten Strukturparameter.

Tabelle 11: Strukturparameter von $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$

Gitterkonstanten[nm]					
a = 0.38287(3)					
b = 0.38896(3)					
c = 1.16777(11)					
Atomkoordinaten					
Atom	x	y	z	B _{iso}	N
Y	1/2	1/2	1/2	0.64(4)	1
Ba	1/2	1/2	0.1851(4)	0.38(9)	1.92(2)
Cu1	0	0	0	0.63(6)	1
Cu2	0	0	0.3557(2)	0.53(5)	2
O1	0	1/2	0		0.82(2)
O2	1/2	0	0.3774(4)	0.36(9)	1.95(2)
O3	0	1/2	0.3776(5)	0.50(9)	1.96(3)
O4	0	0	0.1582(4)	0.89(8)	0.89(8)

Bindungslängen[nm]			
Ba - O4	0.2748(2)	Cu1 - O1	0.1948(2)
Ba - O1	0.2889(3)	Cu1 - O4	0.1850(3)
Ba - O3	0.2955(4)	Cu2 - O2	0.1931(3)
Ba - O2	0.2975(2)	Cu2 - O3	0.1964(1)
Y - O3	0.2390(3)	Cu2 - O4	0.2309(2)
Y - O2	0.2418(4)	O1 - O4	0.2686(3)
O3 - O4	0.3221(2)	O2 - O4	0.3199(4)
O2 - O3	0.2731(3)		

Die Verfeinerung der Besetzungszahlen führte zu folgender Stöchiometrie: $\text{YBa}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$. Die Besetzungszahlen für Barium und O1 mit $N_{\text{Ba}} = 1.92$ und $N_{\text{O1}} = 0.82$ wurden durch eine Verbesserung des R-Wertes von $R_{\text{wp}} = 10.82$ auf $R_{\text{wp}} = 10.68$ und von $R_{\text{Bragg}} = 0.63$ auf $R_{\text{Bragg}} = 0.57$ verglichen mit den Besetzungszahlen des Ausgangsmodells von M.A.BENO bestätigt.

Die sich bereits durch eine Änderung der Länge der c-Achse während der Herstellung andeutende Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes wurde durch die Neutronenbeugungsmessung, durch iodometrische Titration und durch Reduktion mit Wasserstoff bestätigt. Eine derart starke Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes führt üblicherweise zu einer drastischen Erniedrigung der Sprungtemperatur. Proben mit einem Sauerstoffindex von 6.74 lassen eigentlich ein $T_c \ll 90$ K erwar-

ten. Dies konnte an den hier untersuchten Proben nicht festgestellt werden.

Auch die Schweberversuche eines aus der Probe hergestellten pellets demonstrierten deutlich die Existenz von Dauerströmen oberhalb 77 K.

Eine Berechnung der formalen Ladung der Kupferatome in $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.74}$ ergibt einen Wert von +2.21, welcher identisch ist mit dem Wert des Modells von M.A.BENO. Der Sauerstoffgehalt ist offensichtlich mit dem Bariumgehalt korreliert. Die maximale Oxidationsstufe des Kupfers von 2.33 in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ läßt sich also durch den Einbau von Schottky-Fehlstellen auf den Bariumplätzen nicht weiter erhöhen. Die Einführung von Sauerstofflöchern in den Ketten führt zu einer geringen Erniedrigung der Sprungtemperatur.

4.3.4.4.3. Thermogravimetriemessungen an $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Die Thermogravimetriemessungen (Abb. 32) wurden an Proben der Stöchiometrie $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ an Luft mit einer konstanten Heizrate von 10 K pro Minute zwischen 323 K und 1073 K mit einem Mettler TA3000 System durchgeführt. Die Proben wurden mit Bariumcarbonatunterschuß hergestellt. Röntgenographische Untersuchungen zeigten für $z = 0.1$ und 0.2 keine Reflexe von Fremdphasen, für $z = 0.3$ konnten kleine Reflexe im Bereich zwischen 28° und 32° in 2θ festgestellt werden. Eine Sauerstoffbestimmung mit iodometrischer Titration ergab zwar dieselbe Reproduzierbarkeit wie für undotierte Proben, geringe Abweichungen im absoluten

Wert sind jedoch möglich. Wie aus den in Tabelle 12 aufgeführten Werten zu entnehmen ist, beruht das unterschiedliche Rauschen in den Kurven auf verschiedenen Einwaagemengen. Auch bei den Proben mit Schottky-Fehlstellen wurde ein Knick in den TG-Kurven bei ca. 820 K wie bei undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ beobachtet.



Abb. 32: TG-Messungen an $\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

1 = $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$

2 = $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$

3 = $\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.66}$

4 = $\text{YBa}_{1.7}\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$

Tabelle 12: TG-Messung an $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

	M	δM	δM	δ (Sauer-
	[mg]	[mg]	%	stoff)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$	74.703	1.1035	1.4772	0.614
$\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$	32.690	0.43752	1.3384	0.543
$\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$	53.066	0.65452	1.2334	0.488
$\text{YBa}_{1.7}\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$	63.549	0.68753	1.0819	0.417

Beim Erwärmen tritt bei allen Proben ab ca. 670 K Gewichtsabnahme infolge Sauerstoffverlustes auf. Der aus den Verbindungen entweichende Sauerstoff stammt aus den Ketten (O1). Dies wurde für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.81}$ von J.D.JORGENSEN u. a. /59/ durch in situ Neutronenbeugung bewiesen. Die Strukturaufklärung von $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ zeigt, daß mit abnehmendem Bariumgehalt die Sauerstoffbesetzung vor allem auf den Ketten, nicht aber auf den übrigen Gitterplätzen, reduziert ist. Für die Verbindungen $\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}$ und $\text{YBa}_{1.7}\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$ wird aufgrund der ähnlichen Eigenschaften wie bei den beiden anderen Proben die plausible Annahme gemacht, daß der mit zunehmender Zahl der Schottky-Fehlstellen auf den Bariumplätzen geringer werdende Sauerstoffgehalt vor allem durch eine niedrigere Besetzung der O1-Plätze zustande kommt. Die in Tabelle 13 aufgeführten Gitterkonstanten zeigen, daß nur die orthorhombische Phase

vorliegt. Bei den a- und b-Achsen ergeben sich keine signifikanten Unterschiede. Die c-Achse verlängert sich jedoch mit zunehmender Zahl z der Schottky-Fehlstellen und mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Die Abhängigkeit der c-Achse vom Sauerstoffgehalt ist nicht so stark wie in der undotierten Verbindung. Strukturelle Parameter wie die Länge der c-Achse haben demnach einen stärkeren Einfluß auf die Höhe der Sprungtemperatur als der Sauerstoffgehalt der Verbindung.

Tabelle 13: Gitterkonstanten [nm] von $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$:

z	a	b	c
0	.3818(0)	.3885(2)	1.1675(5)
0.1	.3822(1)	.3886(3)	1.1670(9)
0.2	.3820(1)	.3887(2)	1.1689(8)
0.3	.3820(0)	.3888(3)	1.1692(9)

Die Sprungtemperaturen betragen für $z = 0$ 93 K, für $z = 0.1$ 91 K, für $z = 0.2$ 89 K und für $z = 0.3$ 88.7 K. Dies sind höhere Werte als nach den formalen Oxidationsstufen (2.26 für $z = 0.2$ und 2.15 für $z = 0.3$) des Kupfers zu erwarten wären. Einer Oxidationsstufe von 2.15 entspricht in undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ein Sauerstoffindex von 6.72. Die Ergebnisse aus Abb. 16 lassen dafür eine um ca. 15 K tiefere Sprungtemperatur erwarten.

Die Fehlstellenzahl der Proben ist linear mit dem absoluten Sauerstoffgehalt korreliert (Abb. 33). Mit kleiner werdendem absoluten Sauerstoffgehalt nimmt auch der Anteil an mobilen Sauerstoffionen im Gitter ab. Auch dies spricht dafür, daß der Sauerstoffunterschub in diesen Verbindungen vorwiegend auf den O1-Plätzen lokalisiert ist. Nur der Sauerstoff in den Ketten weist eine hohe Mobilität auf. Da dort mit abnehmendem Bariumgehalt auch weniger Sauerstoff enthalten ist, verringert sich der prozentuale Gewichtsverlust beim Erhitzen. Die Stöchiometrien bei 1073 K betragen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$, $\text{YBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.24}$, $\text{YBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.17}$, $\text{YBa}_{1.7}\text{Cu}_3\text{O}_{6.06}$.

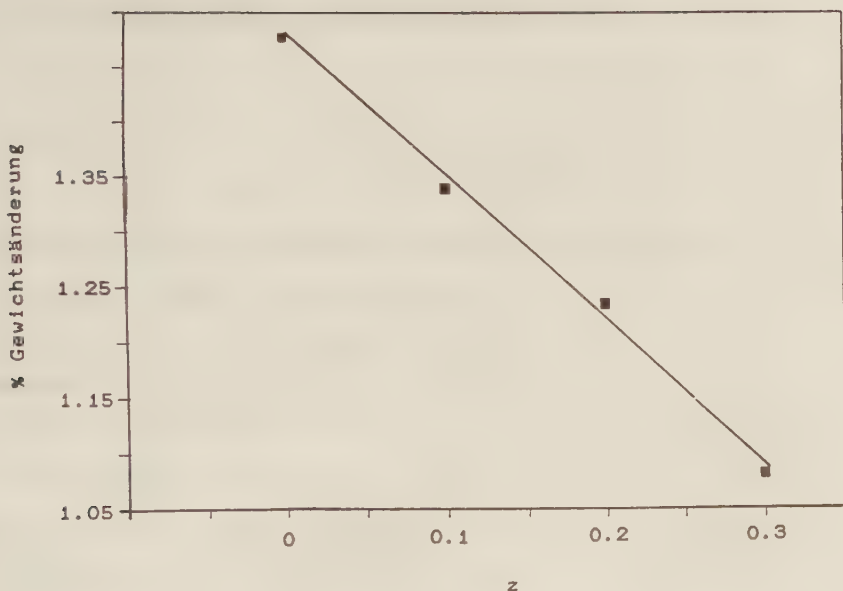


Abb. 33: Abhängigkeit des mobilen Sauerstoffanteils von der Zahl z der Schottky-Fehlstellen.

Erhitzen auf 873 K - 973 K führte auch bei den Proben mit $z = 0.1$, 0.2 und 0.3 zu einer tetragonalen Phase. Diese kann durch Abschrecken stabilisiert werden. Die tetragonalen Proben sind nicht mehr supraleitend. Durch nachfolgendes Tempern in Sauerstoffatmosphäre konnte wieder die orthorhombische supraleitende Phase erhalten werden. Der Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal ist also nicht vom Sauerstoffindex abhängig. Vielmehr führt die Temperaturerhöhung zu einer Delokalisation der O1-Atome. Dies steht in

Einklang mit der Existenz einer orthorhombischen Phase mit einem Sauerstoffindex von 6.3.

4.3.4.4.4. Zusammenfassung

Die Existenz von Schottky-Fehlstellen auf Barium-Plätzen wurde durch Neutronenbeugung nachgewiesen. Für Verbindungen der Stöchiometrie $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist der Sauerstoffgehalt mit dem Bariumgehalt korreliert. Die zusätzlichen Sauerstoffleerstellen sind auf den Kettenpositionen lokalisiert. TG-Messungen zeigten, daß der mobile Sauerstoffanteil mit dem absoluten Sauerstoffgehalt abnimmt. Die Sprungtemperatur sinkt mit zunehmendem z und abnehmendem Sauerstoffgehalt nur wenig.

Es ist nicht möglich, Kupfer höher zu oxidieren, als dies für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ der Fall ist. Für $z = 0.3$ beträgt der Sauerstoffindex 6.48, d. h. die Kettenplätze (O1) sind nur etwa zur Hälfte besetzt. Daraus kann gefolgert werden, daß die Supraleitung durch die Kupfer-Sauerstoff-Ebenen bewirkt wird. Die Bedeutung der Ketten liegt im Aufbau der Struktur und im Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften durch eine Änderung des Sauerstoffgehaltes.

5. Supraleiter im System Tl-Ca-Ba-Cu-O

Im System Tl-Ca-Ba-Cu-O existieren mehrere supraleitende Phasen, die mit der allgemeinen Formel $\text{Tl}_m\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)m}$ mit $m = 1, 2$ und $n = 1, 2, 3$ beschrieben werden können. Strukturell sind alle diese Verbindungen nahe verwandt.

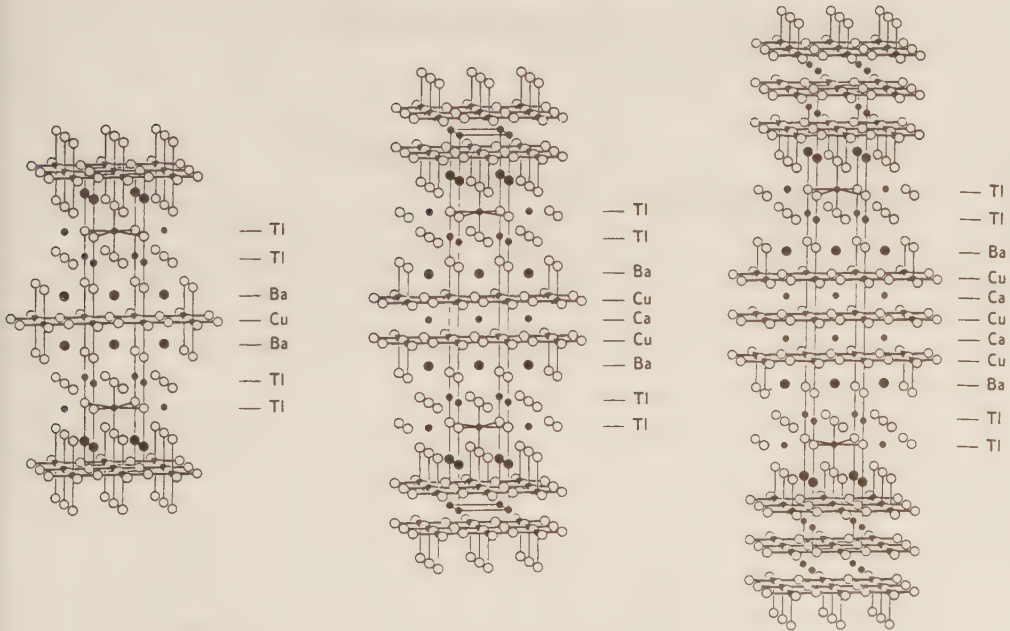


Abb. 34: Strukturen /8/ der tetragonalen Verbindungen

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Perowskitartige $(\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1})$ - Blöcke mit 1,2 oder 3 Kupfer-Sauerstoff-Ebenen werden von einer oder zwei Thallium-Sauerstoff-Schichten getrennt (Abb. 34). Die Höhe der Sprungtemperatur steigt mit der Anzahl n der Kupfer-Sauerstoff-Ebenen. Beim Einfügen einer weiteren Kupfer-Sauerstoffschicht verlängert sich die c -Achse um ca. $6.3\text{\AA}$.

In Abb. 35 sind die (002)-Reflexe für $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ gezeigt. Diese unter Beugungswinkeln zwischen 4° und 8° auftretenden Reflexe sind charakteristisch für die entstandenen Phase(n).

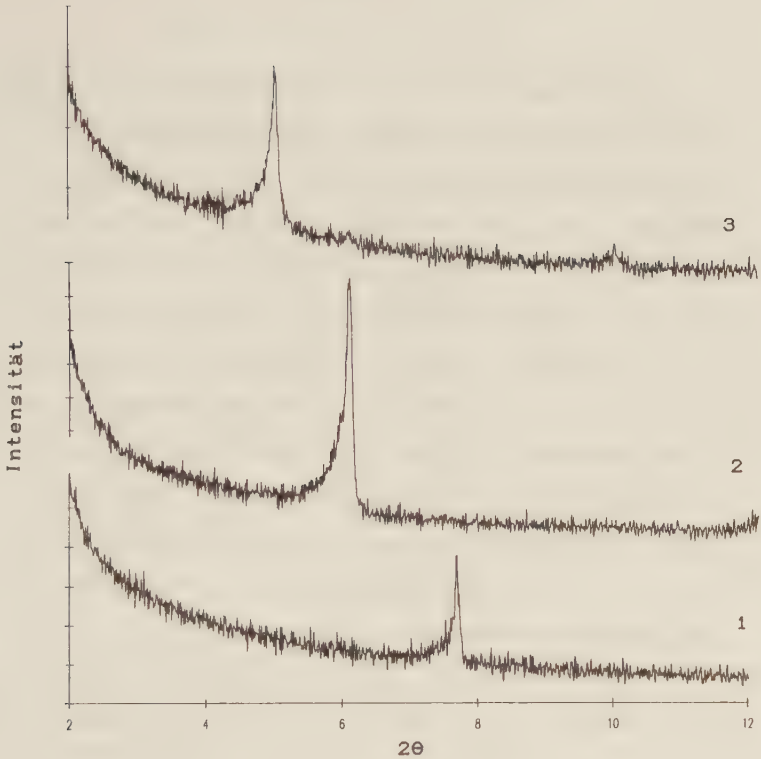


Abb. 35: (002)-Reflexe von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (1),
 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (2) und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (3)
 Die Verbreiterung der Reflexe zu kleinen
 Winkeln ist durch die Beugungsgeometrie
 bedingt /109/.

Die Koordinationssphäre von Kupfer ist für $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ /110/ ein Oktaeder, für $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ /111/ eine Pyramide und für $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ /112/ Pyramide und planares Quadrat. Calcium sitzt im Zentrum eines Würfels aus Sauerstoffatomen. Die Koordinationszahl von Barium ist 9, das Koordinationspolyeder ist ein 13-Flächner. Thallium besitzt

eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung. Alle Supraleiter im System Tl-Ca-Ba-Cu-O weisen im Gegensatz zu anderen keramischen Supraleitern völlig planare Kupfer-Sauerstoff-Schichten auf. Die Kationen sind auf den Plätzen $(0\ 0\ z)$ und $(1/2\ 1/2\ z)$ entlang der c-Achse angeordnet. Die Verbindungen $\text{Tl}_m\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)m}$ mit $m = 1$ kristallisieren in der Raumgruppe $P4/\text{mmm}$, diejenigen mit $m = 2$ in $I4/\text{mmm}$ (Nr.139). Von der Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ existiert auch eine orthorhombische Modifikation /113/, die in der Raumgruppe $A\text{maa}$ (Nr. 66) kristallisiert. Proben, die nur eine Thallium-Sauerstoff-Schicht enthalten, besitzen bei gleichem n 15-20 K tiefere Sprungtemperaturen als solche mit einer Thallium-Sauerstoff-Doppelschicht /114/.

In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Reihe mit $m = 2$ hergestellt und untersucht. In Tabelle 14 sind die wichtigsten Kristalldaten dieser Phasen zusammengestellt.

Tabelle 14: Kristalldaten von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (2021),
 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (2122) und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
 (2223)

	t-2021	o-2021	2122	2223
Raumgruppe	I4/mmm	Amaa	I4/mmm	I4/mmm
a(b)-Achse[nm]	0.545/0.549	0.387	0.386	0.385
c-Achse[nm]	2.32	2.32	2.93	3.56
Z	2	4	2	2

Proben der nominellen Stöchiometrien $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (2021 - Phase), $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (2122 - Phase) und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2223 - Phase) wurden aus Thallium(III)oxid, Calciumoxid, Bariumoxid und Kupferoxid in einer Festkörperreaktion hergestellt. Bei der Reaktionstemperatur von 1123 K - 1133 K ist Thalliumoxid sehr flüchtig. Proben, die als Pulver oder Preßlinge in Keramiktiegeln hergestellt wurden, zeigten im Gegensatz zu H.IHARA u. a. /115/ keine Supraleitung. Berichte, nach denen Hochtemperatursupraleiter durch kurzzeitige Reaktion (einige min) bei hoher Temperatur (116,117) nahezu einphasig hergestellt wurden, konnten nicht bestätigt werden. In der Literatur wird zur Minimierung der Thalliumverluste die Probe meist in Goldfolie eingewickelt und dann in eine Quarzampulle eingeschweißt /114,118/, oder in Goldampullen eingeschweißt /110/. Trotz aller Anstreng-

ungen, Thallium zurückzuhalten, zeigen Analysen der Proben Thalliumverluste zwischen 5 und 10% /119/.

In dieser Arbeit wurden zwei Verfahren und eine Kombination dieser Verfahren angewandt, um Thallium zurückzuhalten. Die am häufigsten eingesetzte Methode bestand darin, die Proben als Pulver oder Tabletten in Aluminiumoxid- oder Zirkonoxidtiegeln mit aufgeklebtem Deckel einzuschließen /29/. Zum Verschließen wurde ein Hochtemperatur-Keramikkleber der Firma Kager verwendet. Die Proben zeigten keinerlei Reaktion mit dem Tiegel- oder dem Klebermaterial. Als zweite Methode wurden die zu Tabletten gepreßten Proben in 0.1 mm dicke Goldfolie eingeschweißt. Es zeigte sich jedoch, daß Reaktionen zwischen der Probe und dem Gold auftraten. Nach beendeter Reaktion war die Außenseite der Ampulle an den Berührungsstellen mit der Probe schwarzbraun verfärbt. Eine Analyse (ICP-AES) des Belages nach Ablösen mit verdünnter Salpetersäure ergab, daß dieser sehr viel Thallium enthielt. Daraufhin wurde eine Kombination der beiden Methoden angewandt. Die Probe wurde zuerst in eine Goldampulle eingeschweißt, diese dann in einem Keramiktiegel eingeschlossen.

Beide Methoden lieferten etwa gleiche Ergebnisse: während der Reaktion gingen zwischen 5 und 10% Thallium verloren. Die geringfügigen Unterschiede im Thalliumgehalt stehen in keiner Relation zu den Eigenschaften der Proben. Homogenisierung der Ausgangsstoffe, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und z. T. Abkühlgeschwindigkeit erwiesen sich als einflußreichere Parameter.

Versuche in Silberampullen ergaben ähnliche Ergebnisse, wurden aber wegen der Oxidation des Silbers beim langsamen Abkühlen nicht weiter verfolgt.

5.1. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$

Proben der 2021 - Phase wurden wie oben beschrieben in zugeklebten Keramiktiegeln, in Goldampullen und in Kombination aus beiden hergestellt. Thalliumoxid, Bariumoxid und Kupferoxid wurden in einem Achatmörser verrieben und dann als Pulver oder nach Pressen mit Drucken von 2.5 oder 10 kbar als Tabletten zur Reaktion gebracht. Als günstigste Reaktionsbedingungen für phasenreine Proben erwiesen sich eine Temperatur von 1123 K und eine Zeit von 15 Stunden. Einphasige Proben dieser Stöchiometrie konnten in zwei Modifikationen erhalten werden. Proben, die von Reaktionstemperatur auf RT abgeschreckt wurden, zeigten tetragonale Symmetrie. Durch Abkühlen im Ofen über eine Zeit von 20 Stunden konnte eine orthorhombische Form erhalten werden. Beide Phasen zeigen Supraleitung. Die Höhe der Sprungtemperatur ist mit den Gitterparametern korreliert /120,121/. Anders als bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ erhöht sich hier die Sprungtemperatur mit der Länge der c-Achse. In Abb. 36 ist die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Länge der c-Achse für orthorhombische und tetragonale Proben gezeigt. Die Punkte geben den Mittelwert des 10% :90% Überganges von Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität an. Einige Proben zeigten bis 20 K breite Übergänge. Die c-Achsen von orthorhombischen Proben sind bei gleicher Sprungtemperatur länger.

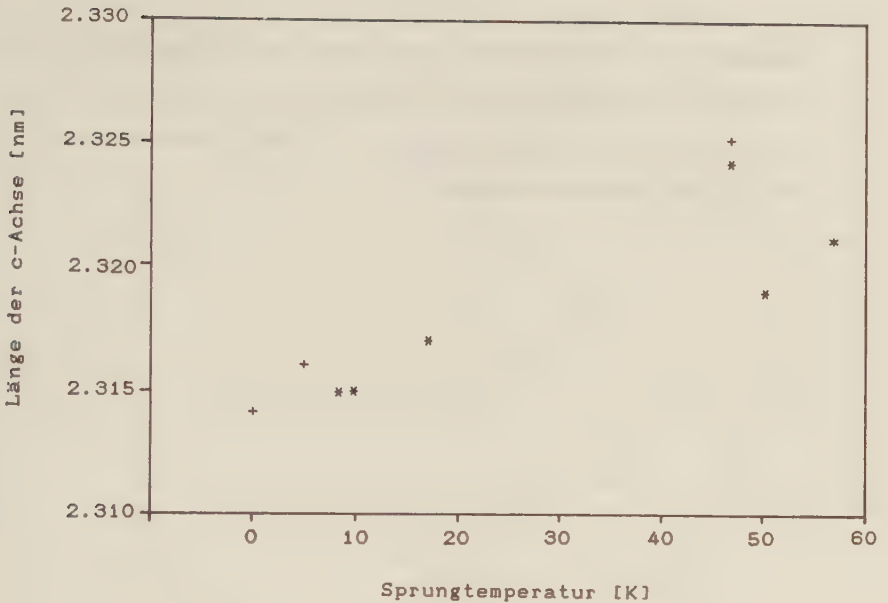


Abb. 36: Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Länge der c-Achse bei orthorhombischem + und tetragonalem * $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$

Analysen der Metallgehalte, besonders des Thalliumwertes, zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit (ca. 3%) keine systematischen Differenzen weder zwischen orthorhombischer und tetragonaler Phase noch zwischen Proben mit unterschiedlichen Sprungtemperaturen.

In Abb. 37 sind die Diffraktogramme der orthorhombischen und der tetragonalen Phase gezeigt. Die genauen Peaklagen einer tetragonalen und einer orthorhombischen Probe mit jeweils 47 K Sprungtemperatur sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die auffällige Ähnlichkeit der beiden Diffrak-

togramme legt den Schluß nahe, daß die Verzerrung der Struktur zu orthorhombischer Symmetrie hauptsächlich durch das Sauerstoffteilgitter bedingt wird, die Struktur aber im wesentlichen erhalten bleibt.

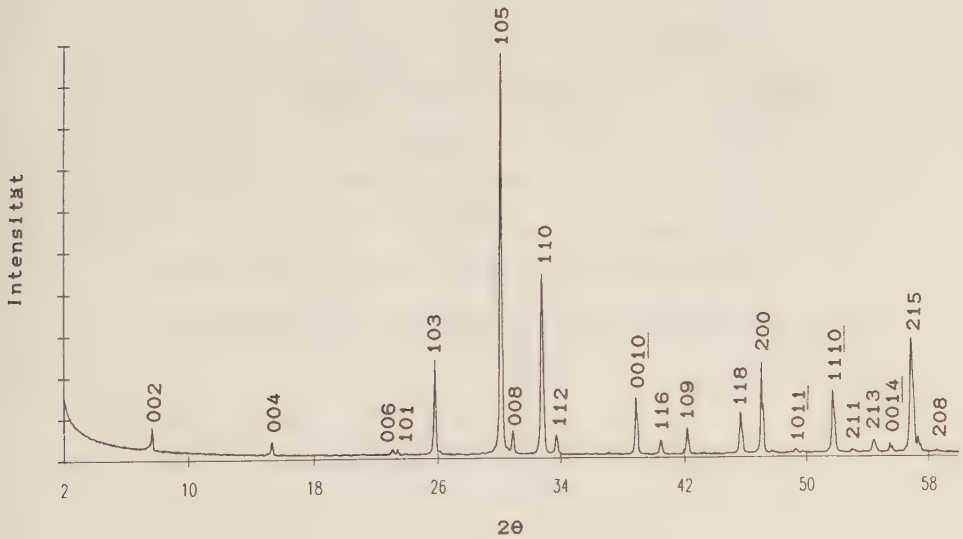
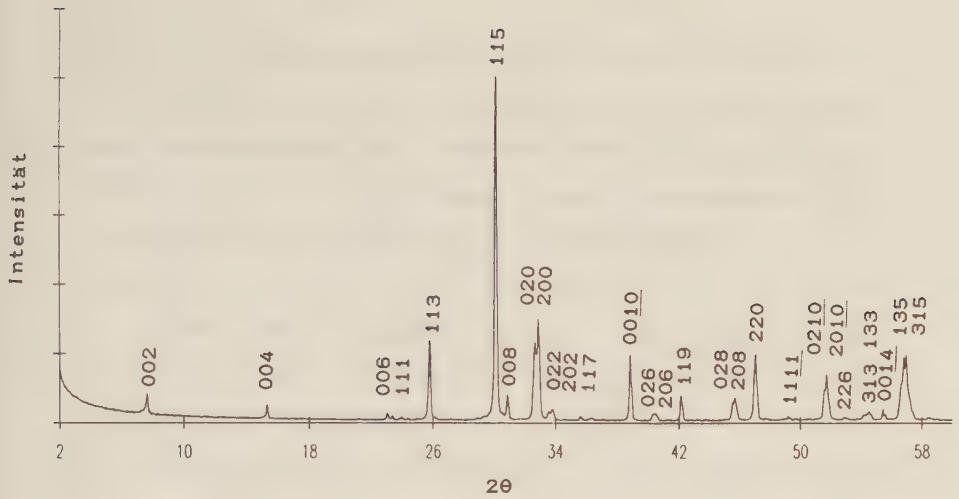


Abb. 37: Diffraktogramme der orthorhombischen (oben)
und der tetragonalen (unten) Modifikation
von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$

Dies zeigt auch eine Strukturaufklärung der orthorhombischen Phase durch J.B.PARISI u.a. /113/, wodurch die orthorhombische Verzerrung durch nur ein Sauerstoffatom einer Thallium-Sauerstoff-Schicht bewirkt wird. Die orthorhombische a- und b-Achse werden in etwa durch die Diagonale der Basisfläche der tetragonalen Zelle beschrieben. Die Reflexpaare $[(200)(020)]$, $[(202)(022)]$, $[208)(028)]$ und $[(20\bar{1}0)(02\bar{1}0)]$ sind in der Vergrößerung in Abb. 38 deutlich erkennbar aufgespalten. In der orthorhombischen Phase tritt der Reflex (117) auf, der in der tetragonalen Phase aus Symmetriegründen verboten ist.

In dieser Verbindung tritt beim Übergang von der tetragonalen Hochtemperaturphase zur orthorhombischen Tieftemperaturphase keine erkennbare Verzwillingung auf. In Abb. 39 sind Schliffbilder der beiden Phasen in polarisiertem Licht zu sehen. Abb. 39a zeigt die orthorhombische, Abb. 39b die tetragonale Phase. Das porenreiche Gefüge ist durch die Herstellung bedingt. Mit einem etwas modifizierten Herstellungsverfahren (Punkt 5.2.) können dichtere Proben erhalten werden.

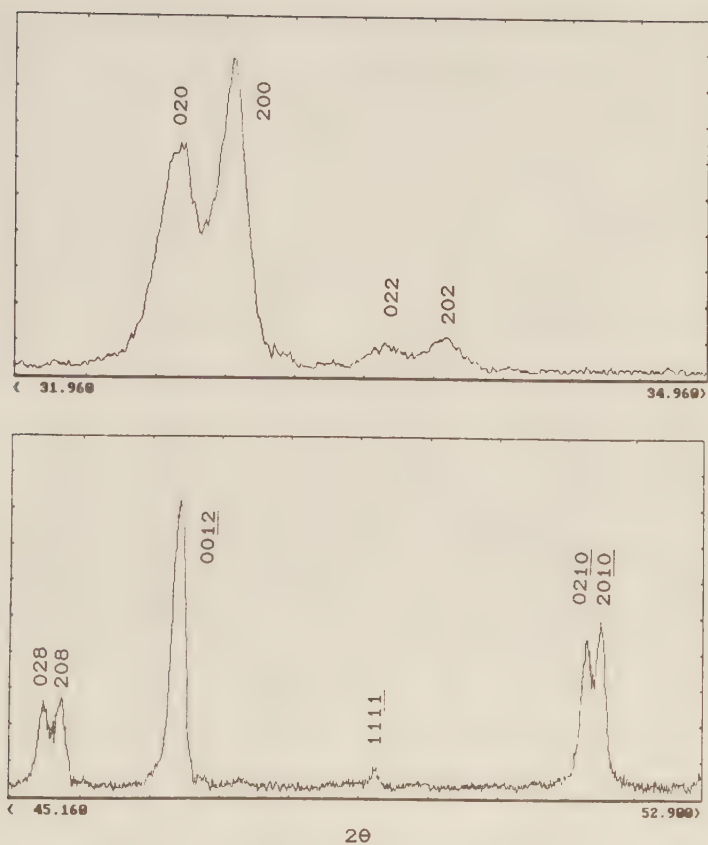
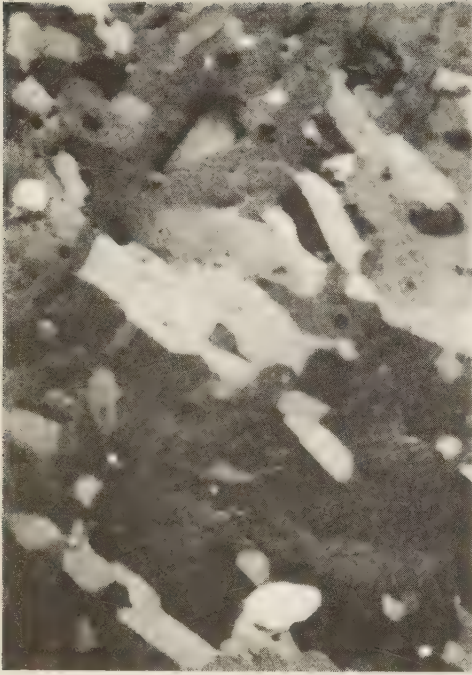


Abb. 38: Aufspaltung der Reflexe (020)(200),
 (022)(202), (028)(208) und (0210)(2010)
 in der orthorhombischen Phase

Tabelle 14: Daten der Röntgenpulvermessung der
tetragonalen und der orthorhombischen
Modifikation von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ mit jeweils
47 K Sprungtemperatur

tetragonal			orthorhombisch		
a = 0.38674(3) nm			a = 0.54508(3) nm b = 0.54903(11) nm		
c = 2.3120(8) nm			c = 2.3207(7) nm		
h k l	2θ	rel.Int.	h k l	2θ	rel.Int.
0 0 2	7.674	7	0 0 2	7.576	7
0 0 4	15.306	3	0 0 4	15.230	4
0 0 6	23.032	2	0 0 6	22.962	2
1 0 1	23.360	2	1 1 1	23.304	2
1 0 3	25.795	24	1 1 3	25.704	20
1 0 5	30.124	100	1 1 5	30.032	100
0 0 8	30.873	6	0 0 8	30.785	6
1 1 0	32.799	41	0 2 0	32.601	20
1 1 2	33.721	5	2 0 0	32.847	23
0 <u>010</u>	38.876	18	0 2 2	33.529	3
1 1 6	40.458	4	2 0 2	33.748	3
1 0 9	42.179	9	1 1 7	35.548	2
1 1 8	45.653	12	0 <u>010</u>	38.764	15
2 0 0	47.041	27	0 2 6	40.272	2
1 <u>011</u>	49.271	2	2 0 6	40.463	3
1 <u>110</u>	51.737	17	1 1 9	42.071	8
2 1 1	53.010	2	0 2 8	45.432	
2 1 3	54.417	4	2 0 8	45.643	
0 <u>014</u>	55.496	3	2 2 0	46.930	
2 1 5	56.868	32	1 <u>111</u>	49.166	
2 0 8	57.312	5	0 <u>210</u>	51.533	
			2 <u>010</u>	51.717	
			2 2 6	52.857	
			1 3 3	54.136	
			3 1 3	54.448	
			0 <u>014</u>	55.392	
			1 <u>113</u>	56.582	
			1 3 5	56.739	
			3 1 5	56.897	
			2 2 8	57.213	

Der Phasenübergang tetragonal-orthorhombisch ist nicht reversibel. Orthorhombische Proben, die noch einmal auf Reaktionstemperatur erhitzt wurden, zeigten nach Abschrecken tetragonale Symmetrie. Erhitzen von tetragonalen Proben auf 1123 K und anschließendes langsames Abkühlen über 20 Stunden führte jedoch nicht zur orthorhombischen Modifikation. Dies legt den Schluß nahe, daß der Phasenübergang nicht nur temperaturabhängig ist, sondern daß auch die Stöchiometrie, vermutlich der Sauerstoffgehalt, eine entscheidende Rolle spielt. Der Sauerstoffgehalt der Proben wurde nicht bestimmt. Eine Reduktion mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen scheidet wegen der Flüchtigkeit von Thalliumverbindungen aus. Bei der iodometrischen Titration ist die Unsicherheit durch die Möglichkeit eines Oxidationsstufenwechsels sowohl für Kupfer als auch für Thallium verbunden mit dem Fehler bei der Analyse der Metalle zu hoch, um verläßliche Werte zu erhalten. Die hier angegebenen Sauerstoffwerte entsprechen deshalb berechneten Werten, ausgehend von den Wertigkeiten 3+ für Thallium, 2+ für Calcium, Barium und Kupfer.



a



b

Abb. 39: Schliffbilder der orthorhombischen (a) und der tetragonalen (b) Modifikation von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ in polarisiertem Licht.

5.2. $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$

Von dieser Stöchiometrie konnte nur eine tetragonale Phase erhalten werden. Aus Thalliumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid und Kupferoxid gepreßte Tabletten wurden in zugeklebten Keramiktiegeln bei 1123 K calciniert. Nach 15 Stunden Reaktionszeit zeigten sowohl abgeschreckte als auch langsam abgekühlte Proben tetragonale (Abb. 40) Symmetrie. Bei den a-Achsen bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen verschiedenen Proben. Die c-Achsen weisen Längendifferenzen in derselben Größenordnung auf wie die $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ -Proben (Tabelle 15). Es gibt jedoch keinen Einfluß auf die Sprungtemperatur. Messungen des Widerstandes zeigten bei allen Proben eine Sprungtemperatur von ca. 108 K (Abb. 41). Die in Tabelle 15 aufgeführten unterschiedlichen Gitterparameter haben darauf offensichtlich keinen Einfluß.

Tabelle 15: Gitterkonstanten [nm] einiger $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ Proben

	a	c
Probe 1	0.3858(1)	2.934(2)
Probe 2	0.3857(0)	2.9287(14)
Probe 3	0.3855(0)	2.9306(10)

AES-Messungen ergaben ebenso wie EDX-Analysen Stöchiometrien von $\text{Tl}_{1.8}\text{CaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Die Länge der c-Achse ist vermutlich mit dem Sauerstoffgehalt korreliert, der jedoch aus den bereits genannten Gründen nicht bestimmt wurde. Die in Tabelle 16 aufgelisteten Gitterkonstanten und Peaklagen stammen von der Probe 3.

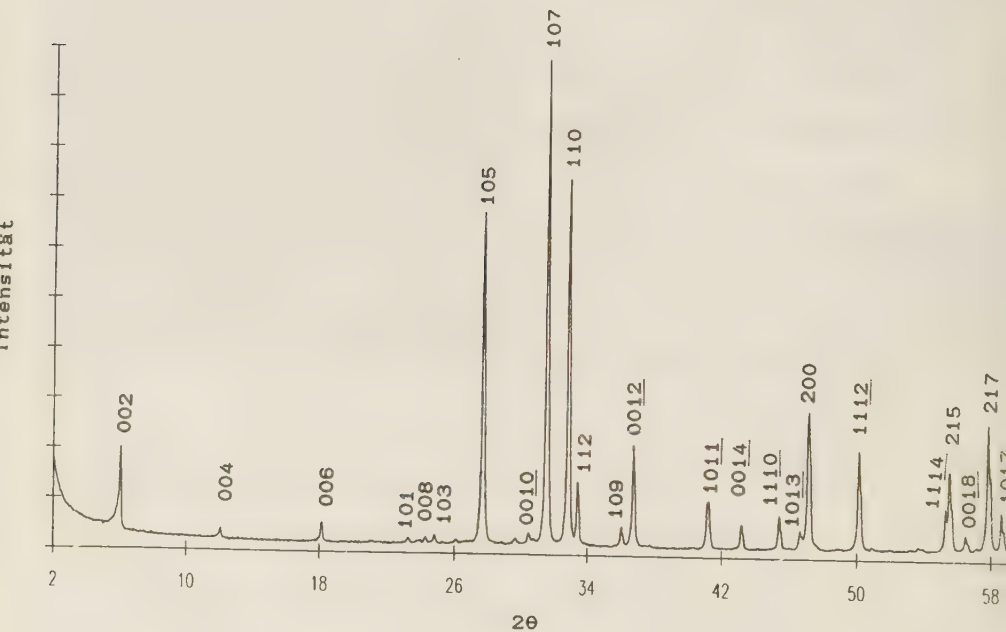


Abb. 40: Diffraktogramm von $\text{Tl}_{1.8}\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$

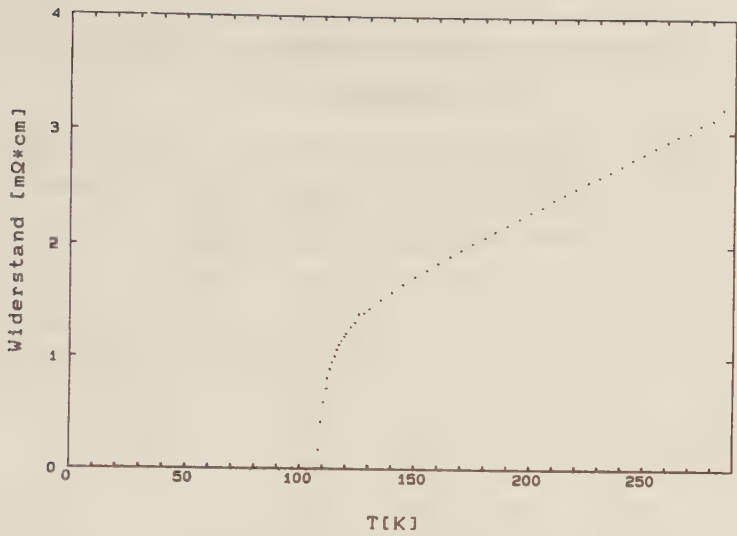
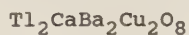


Abb. 41: Abhängigkeit des Widerstandes von $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ von der Temperatur.

Tabelle 16: Daten der Röntgenpulvermessung von



a = 0.3858(0) nm		
c = 2.9306(10) nm		
h k l	2 θ	rel.Int.
0 0 2	6.019	15
0 0 4	12.061	3
0 0 6	18.142	5
1 0 3	24.804	3
1 0 5	27.664	66
0 0 <u>10</u>	30.464	4
1 0 7	31.517	100
1 1 0	32.823	80
1 1 2	33.410	15
1 0 9	36.076	6
0 0 <u>12</u>	36.764	23
1 0 <u>11</u>	41.185	11
0 0 <u>14</u>	43.185	7
1 1 <u>10</u>	45.498	9
1 0 <u>13</u>	46.650	6
2 0 0	47.112	31
1 1 <u>12</u>	50.112	24
1 1 <u>14</u>	55.270	10
2 1 5	55.512	20
0 0 <u>18</u>	56.471	5
2 1 7	57.797	31
1 0 <u>17</u>	58.612	11

Probe 3 zeigte bei Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität (Abb. 42) und des Meissner-Effektes einen Übergangsbereich von < 1 K. Ein derart scharfer Übergang wurde bisher in der Literatur für polykristalline Proben nicht erwähnt.

Zur Herstellung wurden Thalliumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid und Kupferoxid im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, sehr fein gemörsert und in einem zugeklebten Aluminiumoxidtiegel 5 Stunden auf 1123 K erhitzt. Nach Abkühlen im Ofen (ca. 10 Stunden) wurde das poröse schwarze Material abermals fein in einem Achatmörser zerrieben und mit 10 kbar Druck zu einer Tablette (13 mm Durchmesser, ca. 2 mm Dicke) gepreßt. Nach zehnstündigem Sintern, wiederum in einem zugeklebten Aluminiumoxidtiegel bei 1123 K, und gleicher Kühlzeit wie bei der Vorreaktion entstand ein schwarzer, sehr dicht gesinterter Körper.

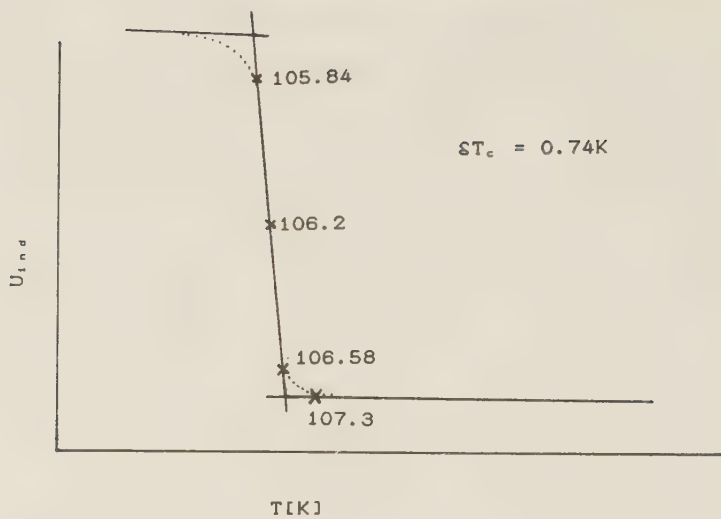


Abb. 42 : Messung der Wechselfeldsuszeptibilität an
 $Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$

5.3. $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Von der Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ konnte ebenfalls nur eine tetragonale Modifikation hergestellt werden. Diese Phase wurde ebenso wie die 2021- und die 2122-Phasen aus Thalliumoxid, Kalziumoxid, Bariumoxid und Kupferoxid in einer Festkörperreaktion hergestellt. Es war wiederum kein signifikanter Unterschied zwischen Proben aus Goldampullen, aus zugeklebten Keramikriegeln oder aus Ampullen in Tiegeln erkennbar. Diese Proben konnten nicht einphasig hergestellt werden. In den Diffraktogrammen waren immer Reflexe der 2122-Phase erkennbar (Abb. 43) /29/. In Tabelle 17 sind nur die Reflexe der 2223-Phase berücksichtigt. Die für diese Phase gemessenen Sprungtemperaturen liegen zwischen 102 und 120,5 K (Abb. 44). Es konnte keine Beziehung zwischen den Gitterkonstanten und der Sprungtemperatur gefunden werden. Vermutlich ist auch hier der Sauerstoffgehalt für die Höhe der Sprungtemperatur entscheidend. Wie aus Tabelle 18 zu ersehen ist, ist wiederum nur die c-Achse von der Änderung betroffen. Die Unterschiede sind vergleichbar mit denen der $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ - und $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ -Proben.

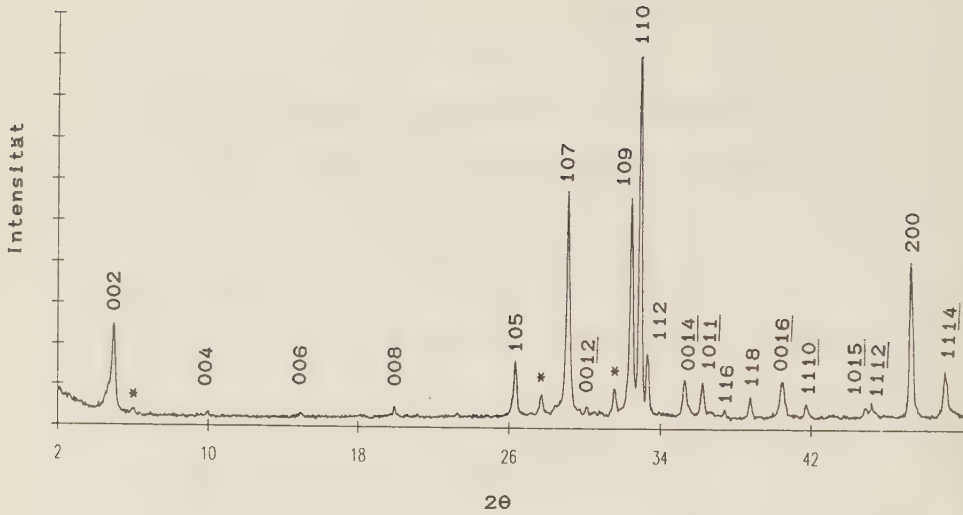
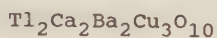


Abb. 42: Diffraktogramm von $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Die mit * gekennzeichneten Reflexe können der 2122-Phase zugeordnet werden.

Tabelle 17: Daten der Röntgenpulvermessung an



a = 0.3848 nm		
c = 3.5636 nm		
h k l	2 θ	rel.Int.
0 0 2	4.994	14
0 0 4	9.860	3
0 0 6	14.895	4
0 0 8	19.903	6
1 0 5	26.266	22
1 0 7	29.036	73
0 <u>012</u>	29.583	5
1 0 9	32.389	79
1 1 0	32.843	100
1 1 2	33.241	23
0 <u>014</u>	35.233	23
1 <u>011</u>	36.197	17
1 1 6	36.818	5
1 1 8	38.711	5
0 <u>016</u>	40.475	17
1 <u>110</u>	41.685	7
1 <u>015</u>	44.801	7
1 <u>112</u>	45.137	8
2 0 0	47.134	53
1 <u>114</u>	48.944	21

REM-Aufnahmen zeigen eine durchschnittliche Korngröße von ca. 5 μm .

Tabelle 18: Gitterkonstanten [nm] und Sprung-
temperaturen von $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

a-Achse	c-Achse	T_c [K]
0.3849	3.5556	108
0.3851	3.5619	102
0.3849	3.5595	110
0.3847	3.5564	117
0.3847	3.5564	120
0.3848	3.5601	120
0.3848	3.5636	120

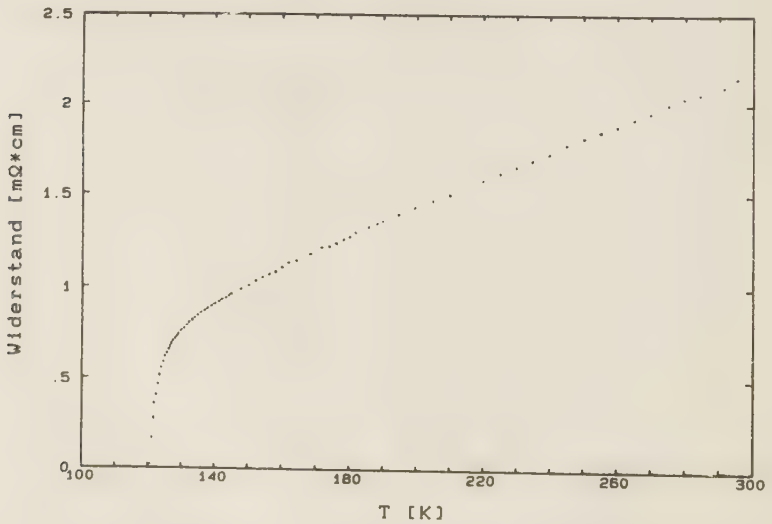


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von
 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

5.3. Verbindungen mit mehr als drei Kupfer-Sauerstoffschichten

Die Sprungtemperaturen steigen von $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ über $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ zu $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ mit der Zahl der Kupfer-Sauerstoffebenen. Deshalb wurde versucht, Proben der berechneten Stöchiometrien $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Tl}_2\text{Ca}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{O}_{14}$ aus Thalliumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid und Kupferoxid in zugeklebten Keramiktiegeln bei 1123 K - 1173 K und verschiedenen langen Reaktionszeiten herzustellen. In keinem Fall konnte eine höhere Sprungtemperatur als für die 2223 - Phase erreicht werden. Oft zeigten Messungen der Leitfähigkeit wie auch Suszeptibilitätsmessungen einen zweistufigen Übergang bei ca. 120 K und 108 K. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigten, daß vor allem die 2223 - und die 2122 - Phase entstanden waren, deren Reflexe im Diffraktogramm indiziert werden können. Die Länge der c-Achse von $\text{Tl}_2\text{Ca}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ sollte ca. 4.2 nm betragen. Bei einem Beugungswinkel $2\theta = 4.2^\circ$ trat bei einigen Proben ein Peak auf, der dem (002)-Reflex dieser Phase entspricht und die teilweise Bildung der gewünschten Verbindung zeigt. Die gestrichelten Linien in Abb. 45 verdeutlichen diesen Reflex.

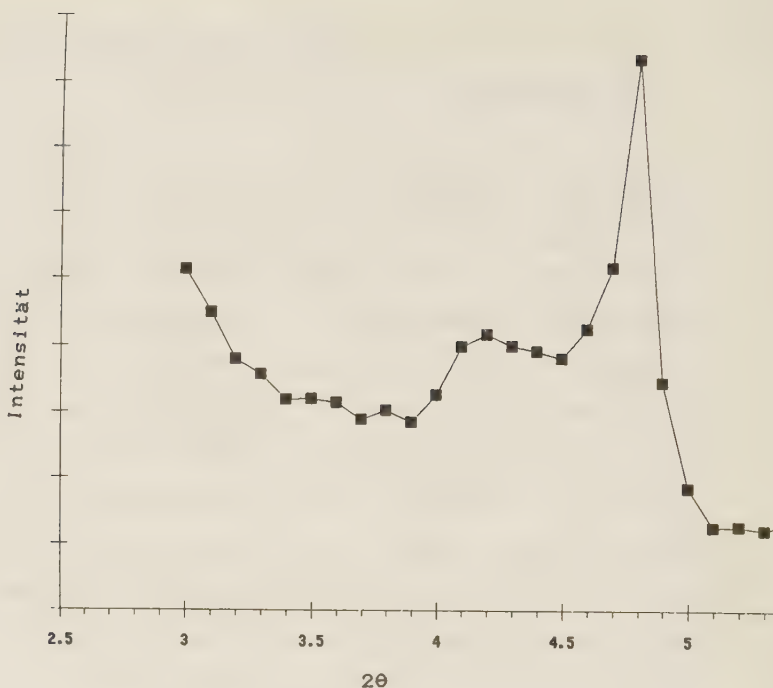


Abb. 45: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm von $\text{Tl}_2\text{Ca}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12}$. Der durch gestrichelte Linien markierte Peak entspricht dem (002)-Reflex dieser Phase.

Die 2324 und die 2425 Phase wurden als Einlagerungen in verschiedenen Systemen durch HREM gefunden /8/. Auch hier gab es keine Hinweise auf Supraleitung oberhalb 125 K. In reiner Form konnten diese Phasen bisher noch nicht hergestellt werden, so daß noch unklar ist, ob sie überhaupt zur Supraleitung befähigt sind.

5.5. Zusammenfassung

Die Verbindungen $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ wurden aus den Oxiden mittels Festkörperreaktion hergestellt. Zur Erniedrigung der Abdampf-rate flüchtiger Thalliumverbindungen wurde in geschlossenen Gefäßen gearbeitet. Einschließen der Proben in zugeklebte Keramiktiegel, Einschweißen in Goldampullen und zusätzliches Einschließen dieser Ampullen in Keramiktiegel führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Die mit AES gemessenen Indices für Thallium lagen für gute Proben zwischen 1.8 und 2, dem theoretischen Wert. In diesem Bereich war kein Einfluß auf die Güte der Proben feststellbar. Bei allen Proben erwies sich eine Temperatur von 1123 K und eine Reaktionszeit von ca. 15 Stunden als günstig.

Von der 2021-Phase wurde durch Abschrecken von Reaktionstemperatur auf RT eine tetragonale, durch langsames Abkühlen eine orthorhombische Phase erhalten. Beide Modifikationen sind supraleitend, bei beiden ist die Höhe der Sprungtemperatur mit der Länge der c-Achse korreliert. Die orthorhombische Phase kann durch Erhitzen auf Reaktionstemperatur und anschließendes Abschrecken in die tetragonale Phase übergeführt werden, der umgekehrte Weg ist nicht möglich.

Die 2122-Phase existiert nur in einer tetragonalen Modifikation. Die Höhe der Sprungtemperatur ist nicht von den Gitterparametern abhängig. Hiervon wurde eine Probe mit einer Übergangsbreite < 1 K hergestellt.

In den Diffraktogrammen der 2223-Phase waren immer Reflexe der 2122-Phase zu sehen. Auch diese Phase ist tetragonal, die Höhe der Sprungtemperatur ebenfalls von den Gitterkonstanten unabhängig.

6. Herstellung von $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ mittels Sol-Gel-methode

Um im System Tl-Ca-Ba-Cu-O in einer Festkörperreaktion supraleitende Phasen zu erzeugen, ist eine Temperatur von 1123-1133 K nötig. Bei diesen Temperaturen besitzt Thalliumoxid bereits einen hohen Dampfdruck. Die daraus entstehenden Probleme bei der Herstellung der Proben sind unter Punkt 5. beschrieben. Keramische Materialien können nicht nur mit Festkörperreaktionen hergestellt werden. Weitere geeignete Methoden sind die Kopräzipitation aus homogener Lösung und der Sol-Gel Prozeß.

Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden bereits beide Methoden angewandt. Nitrate von Yttrium, Barium und Kupfer können aus wässriger Lösung als Oxalate oder Citrate /122/ gefällt werden. Die Alkoholate von Yttrium und Barium wurden von T.MONDE u. a. /123/ zusammen mit Kupfermethoxid eingesetzt, um über einen Sol-Gel-Prozeß $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ herzustellen. Für die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ist der Weg über Kopräzipitation wegen der stark unterschiedlichen Löslichkeiten für gängige Salze nicht erfolgversprechend, um zu Ausgangsstoffen zu gelangen, die bei deutlich tieferer Reaktionstemperatur gesintert werden können.

Der Sol-Gel Prozeß bietet im allgemeinen Vorteile. Alle Reaktionspartner liegen zunächst in Lösung vor. Die Hydrolyse und das anschließende Gelieren führen bei richtiger Reaktionssteuerung zu homogenen, amorphen wasserhaltigen Hydroxiden und Oxiden. In diesen liegen bei Mehrkomponen-

tensystemen die einzelnen Komponenten in quasiautomarer Verteilung vor. Dies erklärt zusammen mit dem amorphen Zustand die erhöhte Reaktivität. Damit ergeben sich deutlich kürzere Reaktionszeiten bei tieferen Reaktionstemperaturen. Zudem sind Sinterkörper mit homogener, kleiner Korngrößenverteilung und hoher Dichte zu erreichen.

Für die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ wurde die Synthese über das Sol-Gel-Verfahren versucht. Barium- und Calciummetall wurden in absolutem Alkohol (Methanol, Ethanol) gelöst. Thallium- und Kupferacetat wurden in absolutem Alkohol gelöst. Nach Zusammengeben der alkoholischen Lösungen wurde die nun hellblaue Lösung zum Rückfluß erhitzt. Während des Kochens wurde langsam eine Mischung von Wasser und Alkohol (ca. 10:90, 10-100facher Überschuß) unter Rühren zugetropft. Bereits wenige Tropfen führten zu einem Farbumschlag nach braun. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel langsam abgezogen. Mit zunehmendem Lösungsmittelverlust wurde die Lösung immer ölig. Weiteres Einengen führte zu einer zähen, kaugummiähnlichen Substanz. Nach Trocknen bei 383 K - 433 K und Mörsern erhielt man ein feines braunes Pulver, das sich bei der röntgenographischen Untersuchung als weitgehend amorph erwies. In Abb. 46 sind die Diffraktogramme einer Mischung aus Tl_2O_3 , CaO , BaO und CuO im Verhältnis $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Kurve 1) und des braunen Pulvers aus dem Sol-Gel-Prozeß (Kurve 2) zu sehen. Die Stöchiometrie des Produkts aus dem Sol-Gel-Prozeß wurde mittels ICP-AES Analyse zu $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bestimmt. Erhitzen des Pulvers über 573 K führte zu Zersetzungsreaktionen. Beim Ansäu-

ern wurde Essigsäure in geringen Mengen freigesetzt. Vor der eigentlichen Reaktion wurden deshalb zuerst bei 573 K organische Reste pyrolysiert. Anschließend gepreßte Tabletten sinterten gut zusammen und zeigten keine Hinweise auf weitere Zersetzungsreaktionen, auch wurde beim Ansäuern kein Essigsäuregeruch mehr wahrgenommen. Die Tabletten wurden nach für Festkörperreaktionen beschriebenen Methoden präpariert und anschließend 15 Stunden bei 1053 K erhitzt. Temperaturen von 1123 K, wie für Festkörperreaktionen erforderlich, führten zum Schmelzen der Proben. Bei 1023 K gesinterte Proben zeigten keinen Hinweis auf Supraleitung.

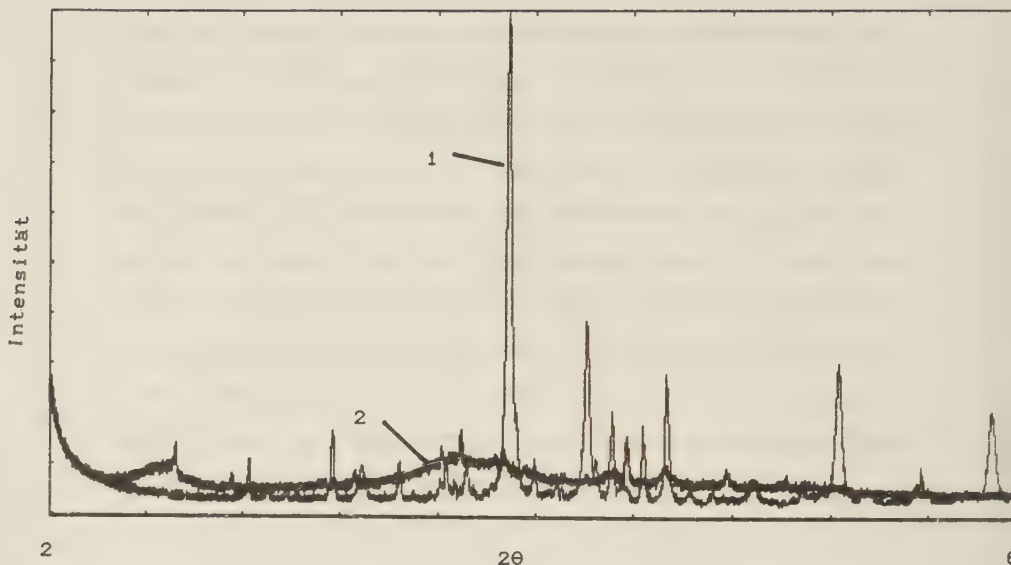


Abb. 46: Diffraktogramme von Tl_2O_3 , CaO , BaO und CuO im Verhältnis 1:2:2:3 (Kurve 1) und der wässrigen Oxide nach dem Sol-Gel-Prozeß (Kurve 2)

Die Sprungtemperaturen der Proben lagen mit 119 K in der Nähe des für die 2223-Phase erwarteten Wertes /124/. Aus Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität wurde der Anteil der supraleitenden Phase auf ca. 10% geschätzt. Röntgenographische Untersuchungen zeigten die Mehrphasigkeit der Proben. Mit den gemessenen Diffraktogrammen konnte nicht geklärt werden, ob die für die Supraleitung verantwortliche Phase die erwartete 2223-Phase ist. Signifikante Reflexe dieser Phase waren nicht erkennbar. REM-Aufnahmen

(Abb. 47) zeigten ebenfalls, daß die Proben sehr inhomogen sind. Es sind helle und dunkle Bereiche erkennbar. Die hellen Stellen sind thalliumarm, die dunklen entsprechen in etwa der Zusammensetzung der 2223-Phase (Abb. 48).

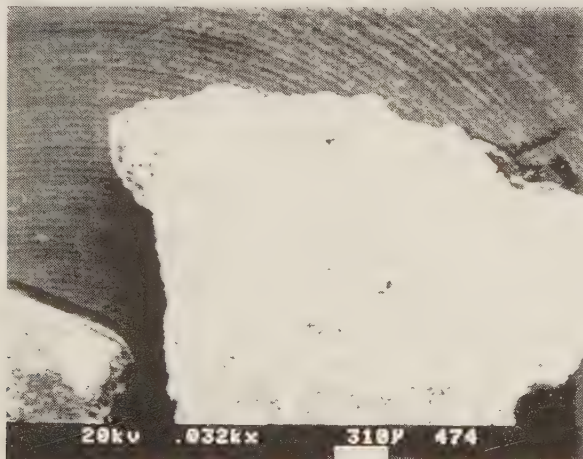


Abb. 47: REM-Aufnahme einer supraleitenden Probe nach dem Sol-Gel-Verfahren. Deutlich sind helle und dunkle Bereiche zu erkennen.

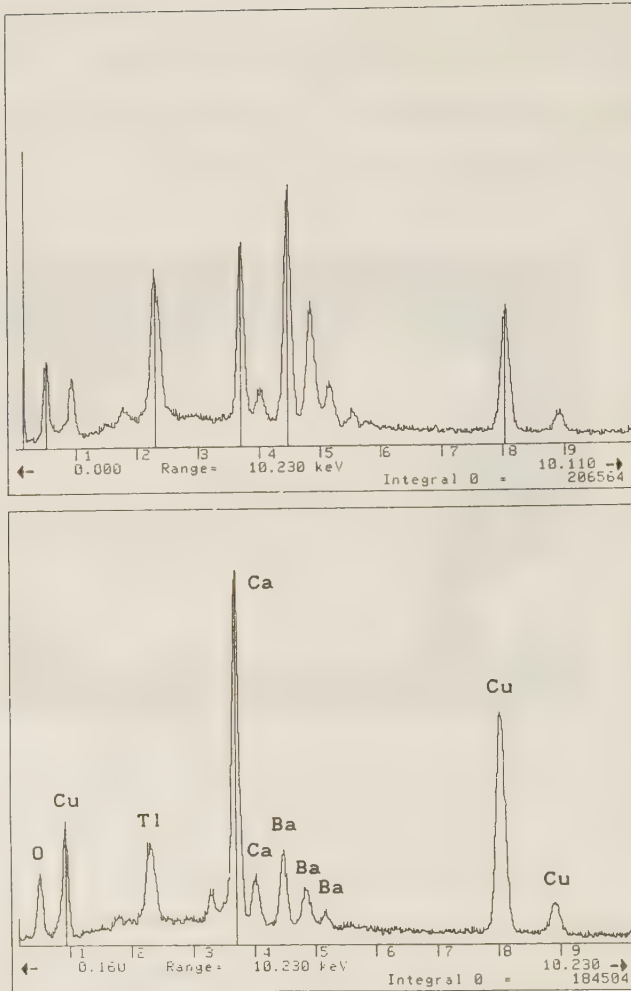


Abb. 48: EDX-Analysen der hellen (oben) und dunklen (unten) Bereiche aus Abb.47.

Da die Probe offensichtlich aus supraleitenden und nichtsupraleitenden Bereichen besteht, wurde versucht, die

supraleitende Phase abzutrennen. Dazu wurde eine von T.Höfer im Arbeitskreis von Prof. Schilling gebaute Apparatur verwandt (Abb. 49). Das Prinzip der Anlage beruht darauf, daß ein unter seine Sprungtemperatur gekühlter Supraleiter über einem Magneten schwebt. In Abb. 50a ist ein Einkristall von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ohne Magnetfeld, in Abb. 50b in einem Magnetfeld in dieser Anlage zu sehen.

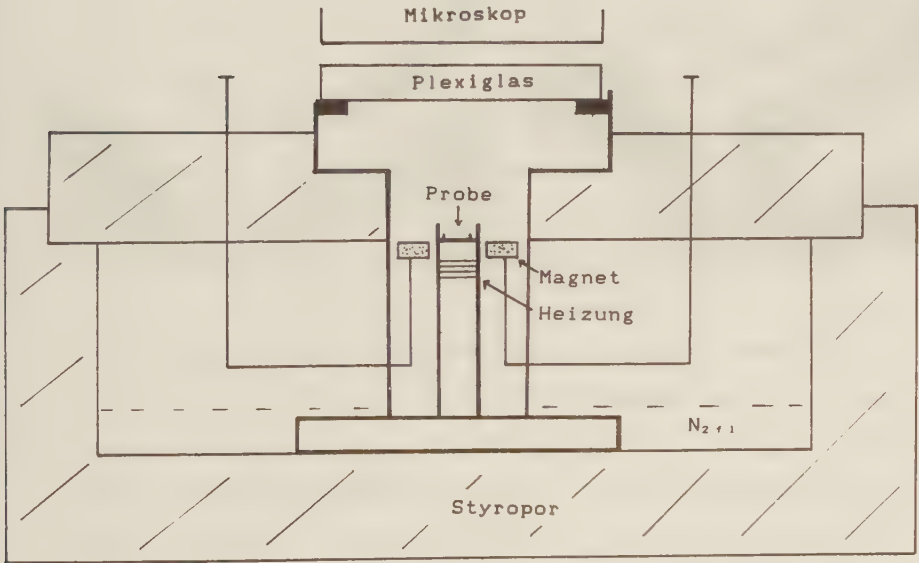


Abb. 49: Schema der Levitationsanlage



Abb. 50: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Einkristall ohne (a) und in einem (b) Magnetfeld

Die Anlage besteht aus einem zylinderförmigen, unten mit einer Kaltplatte verschlossenen Rohr, das oben mit einer Plexiglasscheibe abgedichtet werden kann. Die Temperatur der Kaltplatte kann mit Hilfe einer Heizung zwischen 77 K und Raumtemperatur variiert werden. Mit einem Ringmagneten, der das Rohr umschließt und axial beweglich ist, kann am Ort der Kaltplatte ein Magnetfeld erzeugt werden. Dieses hat zur Folge, daß supraleitende Teile zum Schweben ge-

bracht werden. Mit einem eingebauten Thermoelement kann die Sprungtemperatur gemessen werden. Die Fläche der Kaltplatte ist durch einen Wulst in zwei konzentrische kreisförmige Bereiche eingeteilt. Wird nun das pulverisierte supraleitende Material in den äußeren Ring gefüllt, nach Abkühlen unter die Sprungtemperatur der Magnet angehoben, so werden die supraleitenden Teile levitiert und sammeln sich während des Schwebens in der "Mulde" in der Mitte des Magnetfeldes. Nach Absenken des Magnets befindet sich die Probe im inneren Ring. Auf diese Weise war es möglich, pulverisierte und durchmischte Proben von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_C \approx 90 \text{ K}$) und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_C \approx 120 \text{ K}$) zu trennen, indem die Temperatur der Kaltplatte zwischen 90 und 120 K gehalten wurde.

Mit dieser Methode wurde nun versucht, die supraleitende Phase der mit Sol-Gel-Verfahren hergestellten Probe vom nicht supraleitenden Rest zu trennen. Die Probe wurde dazu fein gemörsert und in den äußeren Ring eingefüllt. Nach Abkühlen der Kaltplatte auf ca. 77 K wurden durch Anheben des Magneten supraleitende Teilchen zum Schweben gebracht. Nach Absenken des Magneten fielen diese in den inneren Ring. Die beiden Teile der Probe wurden separiert. Die auf diese Weise durch einmaliges Anheben des Magneten abgetrennte Menge betrug nur wenige Prozent des eingesetzten Pulvers, weshalb die gesamte Prozedur mehrmals wiederholt wurde, um genügend Substanz zur Untersuchung zur Verfügung zu haben. Röntgenographische Untersuchungen (Guinieraufnahmen und Diffraktogramme) der beiden Probenteile zeigten keinen Unterschied. Das Peakmuster war bei beiden

dasselbe und zeigte sich völlig identisch mit dem vor der Trennung gemessenen, lediglich die Intensitäten einiger Reflexe waren unterschiedlich. REM-Aufnahmen zeigten wiederum helle und dunkle Bereiche, die sich in ihrer Zusammensetzung (Abb. 51) jedoch nicht mehr so stark unterscheiden und eher den hellen Bereichen aus Abb. 48 entsprechen.

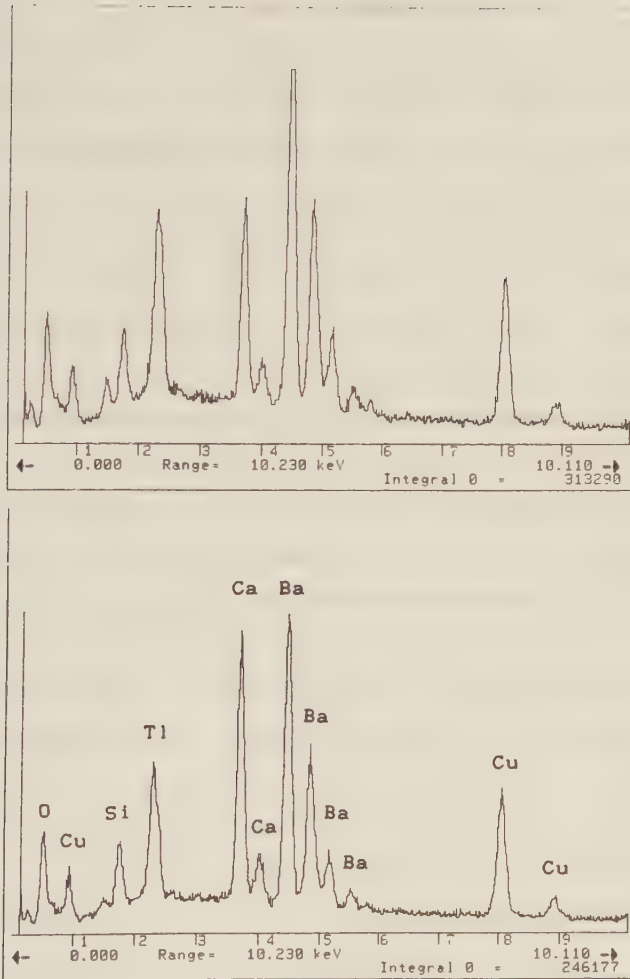


Abb. 51: EDX-Analyse der hellen (oben) und dunklen (unten) Bereiche des durch Levitation abgetrennten Teils. (Zu der Probe wurde für eine Guinier-Aufnahme Si zugegeben, das später nicht vollständig abgetrennt werden konnte).

Dies läßt sich so erklären, daß die supraleitende und die nichtsupraleitende(n) Phase(n) in mikrokristalliner Mischung vorliegen, wodurch eine ausreichende Trennung dieser Phasen durch Mörsern nicht erreicht werden kann. Da auch die gesamte Tablette nach Kühlen unter ihre Sprungtemperatur über einem Magneten geschwebt hatte, reichen für diesen Effekt hier offenbar ca. 10% des Probenvolumens an supraleitender Phase aus. In den durch Levitation abgetrennten Teilchen war die Wirkung des Magnetfeldes auf die supraleitende Phase offenbar stärker als in dem im äußeren Ring verbleibenden Rest. Dies wird sicher durch einen höheren Anteil an supraleitender Phase begünstigt, eventuell aber auch durch eine günstigere Lage dieser Teilchen in der Pulverschüttung. Durch mehrmaliges Anheben des Magneten konnte der Anteil der abgetrennten Phase deutlich vergrößert werden, die beiden Teile zeigten wiederum identische Beugungsaufnahmen.

7. Anhang

7.1. Gerätebeschreibungen

7.1.1. Beschreibung der Diffraktometer

7.1.1.1. Diffraktometer Siemens D500

Die Röntgenphasenanalysen der meisten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben sowie aller Proben im System Tl-Ca-Ba-Cu-O wurden mit einem Diffraktometer D 500 der Firma Siemens durchgeführt. Das Gerät ist rechnergesteuert, θ - und 2θ -Antrieb können elektronisch gekoppelt oder unabhängig voneinander betrieben werden. Die Fokussierung erfolgt nach Bragg-Brentano in Reflexionsanordnung. Zwischen Röhre und Probe befinden sich zwei Aperturblenden zur Eingrenzung der bestrahlten Probenfläche. Zwischen Probe und Detektor befindet sich noch eine weitere Aperturblende zur Unterdrückung unerwünschter Streustrahlung. Ein Sollerspalt mit 2° Öffnungswinkel vor der Detektorblende begrenzt die vertikale Apertur. Für alle Messungen wurde eine Kupferfeinfokusröhre benutzt. Die Röhre wurde mit 30mA, 40kV betrieben. Das Gerät ist mit einem peltiergeköhlten Halbleiterdetektor der Firma Kevex ausgestattet. Der Detektor wurde mit einer Fensterbreite von 500eV auf die Energie der $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung eingestellt. Für die bei den hier untersuchten Proben auftretenden Intensitäten erwies sich eine Einstellung auf rate = 3 am besten (rate berücksichtigt die Totzeit und die Integrati-

onszeit). Mit dieser Einstellung wurden bei den Zählraten der Peaks und der Auflösung dieselben Resultate erzielt wie mit Graphit-Sekundärmonochromator und Szintillationszählrohr, die Zählraten im Untergrund waren um ca. 50% niedriger.

Bei Messungen mit dem Diffraktometer wird eine gute Auflösung und eine genügend hohe Zählrate gewünscht. Da sich diese Forderungen widersprechen, wurde empirisch die beste Blendenkombination ermittelt und für alle Messungen ebenso beibehalten wie die Schrittweite und die Meßzeit. Als beste Blendenkombinationen erwiesen sich 1° Aperturblenden sowie eine 0.05° Detektorblende. Kleinere Aperturblenden (0.3°) führen zu einer besseren Ausblendung des Primärstrahls bei kleinen Winkeln (kleiner 10° in 2θ), jedoch auch zu einer starken Abnahme der Zählraten. Das Auflösungsvermögen zeigte sich nur von der Detektorblende abhängig. Bei Verwendung der 0.05° Detektorblende konnten die in den untersuchten Proben auftretenden Reflexaufspaltungen ebenso deutlich getrennt werden wie die α_1/α_2 - Strahlung ab einem Winkelbereich von ca. 30° in 2θ . Eine Vergrößerung der Detektorblende (0.15°) zeigte nicht mehr die erforderliche Auflösung, eine Verkleinerung führte zu keiner erkennbar besseren Auflösung, jedoch zu einem starken Verlust an Intensität.

Die Messungen wurden alle im "step-scan"-Modus durchgeführt. Die Schrittweite betrug 0.01° in 2θ , die Meßzeit pro Schritt eine Sekunde. Da die untersuchten Proben stark streuen, erhält man bei dieser Einstellung Zählraten von

ca. 10^4 counts/sec im 100% Peak. Dies gewährleistet eine gute Statistik und in Verbindung mit der recht geringen Intensität des Untergrunds (ca. 50-80 counts/sec) ein gutes Peak/Untergrund - Verhältnis.

7.1.1.2. Das STOE-Pulverdiffraktometer

Die Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $\text{YBa}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wurden mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer der Firma STOE aufgenommen. Dieses Gerät arbeitet in der Transmissionsanordnung nach der Methode von Bragg-Brentano. Das Präparat rotiert während der Messung senkrecht zur omega-Achse. Das Zählrohr bewegt sich mit der Winkelgeschwindigkeit 2θ entlang des Meßkreises, die Probe dreht sich mit der Geschwindigkeit θ um die Meßkreisachse. Das Diffraktometer ist mit einem gekrümmten Germaniummonochromator ausgestattet. Die in Verbindung mit einer Kupferanode resultierende Wellenlänge ist $\lambda = 0.154056$ nm. Die Proben wurden nach Mörsern in Siliconfett suspendiert, um eine Vorzugsorientierung der Kristallite zu vermeiden. Dieses Gemenge wurde auf eine in den Präparatehalter gespannte Mylarfolie aufgetragen. Messungen wurden mit einem Szintillationszählrohr (Öffnungsspalt 0.2mm) im Winkelbereich von $20^\circ - 60^\circ$ in 2θ durchgeführt. der Meßbereich wurde in Schritten von 0.03° in 2θ mit jeweils 30 Sekunden Meßzeit abgefahren. Die Gitterkonstanten der Proben wurden mit dem im Softwarepaket integrierten Programm ver-

feinert. Das Programm berechnet die Gitterkonstanten ohne Standardabweichungen.

7.1.1.3. Diffraktometer Phillips PW 1050/25 und PW 1050/80

Die Messungen der Länge der c-Achse von Einkristallen wurden mit den beiden Phillipsgeräten durchgeführt. Als Blendenkombination wurde $1/4^0$, 0.1 mm, $1/4^0$ verwendet. Beide Geräte arbeiten nach der Methode von Bragg-Brentano in Reflexionsanordnung mit Ni-gefilterter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Die Kristalle wurden zur Messung auf einer Scheibe aus polykristallinem Silicium präpariert. Zur Eichung wurde der (311)-Reflex des Siliciums ($2\theta = 56.122^0$) verwendet, der in unmittelbarer Nähe des 007-Reflexes ($2\theta = \text{ca. } 55^0$) der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Kristalle liegt. Bei einer Zählrohrgeschwindigkeit von $1/2^0$ pro Minute und einem Papiervorschub von 8cm pro Minute wurden die Peaklagen durch Anlegen der Tangenten bestimmt.

7.1.1.4. Vier-Kreis-Diffraktometer

Die Einkristalle wurden mit einem Vier-Kreis-Diffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung vermessen. Zur Untersuchung wurden die Kristalle mit Uhu-plus auf die Spitze einer Glaskapillare geklebt.

7.1.2. Das Atomemissionsspektrometer

Für die Messungen wurde ein Atomemissionsspektrometer der Firma ISA-Instruments vom Typ Jobin-Ivon 38VHR mit induktiv gekoppelter Plasmaflamme verwendet. Als Plasma- und Zerstäubergas wurde Argon eingesetzt. Das Gerät ist mit einem hochauflösenden Monochromator mit 1m Brennweite sowie einem holographischen Gitter mit 3600Linien/mm ausgestattet. Es kann in einem Wellenlängenbereich von 175 - 480nm gemessen werden. Alle Messungen wurden mit einer Anregungsleistung von 1kW, einem Argonfluß von 12 l/min und einem Zerstäuberdruck von 59psi durchgeführt.

Die Genauigkeit der Messungen wurde durch mehrmaliges Messen von Standardlösungen ermittelt. Hierfür wurden 1000ppm Elementstandardlösungen auf 5 - 50ppm verdünnt und anschließend gemessen. Die Elemente Barium, Kalzium und Kupfer wurden auch in ICP-Mehrelementstandardlösungen eingesetzt. Die mittleren Abweichungen aus mehreren Messungen betrugen für Thallium -2.4%, für Calcium +2.9%, für Barium +0.7% und für Kupfer +1.7%. Die Konstanz der Apparatur während der Messung wurde durch Messen von Standardlösungen vor und nach der Messung überprüft. Die Ergebnisse wurden als richtig gewertet, wenn die Messungen der Standardproben innerhalb $\pm 3\%$ des theoretischen Wertes lagen.

Da aufgrund des Abdampfens von Thallium während der Reaktion das genaue Molekulargewicht der Proben nicht bekannt war, wurden alle Elemente bestimmt und die jeweiligen Verhältnisse ermittelt. Für Ca:Ba:Cu lagen dies bei 0:2:1,

1:2:2 und 2:2:3 für $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$, $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Die relativen Werte für Thallium lagen bei 1.8-2. Innerhalb dieses Bereiches war kein Zusammenhang zwischen Thalliumgehalt und Güte der Probe erkennbar. Proben, bei denen Undichtigkeiten an Tiegel und/oder Ampulle auftraten, zeigten schon optisch durch graue Farbe an der Oberfläche, daß dort nicht die gewünschte Verbindung entstanden ist. Analysen ergaben, daß hier die Thalliumwerte 20-30% unter den erwarteten lagen.

7.1.3. Öfen

Die Proben wurden in Rohröfen der Firma Hereaus, Typ ROF 7/50 mit Thermicon P Steuerung hergestellt.

7.1.4. Physikalische Meßanlagen

Ausführliche Beschreibungen der Anlagen zur Messung der Leitfähigkeit sowie der Suszeptibilität können in den Diplomarbeiten von G.v.d.Berg /22/, R.Hoben und A.Moise /23/ nachgelesen werden.

7.2. Verwendete Chemikalien

Die zur Herstellung der Proben verwendeten Chemikalien stammten von der Firma Fluka, Reinheit: puriss.p.a. und puriss., der Firma Alfa, Reinheit: primary standard und 99.99% sowie der Firma Merck, ICP-Standardlösung gebrauchsfertig.

7.3. Verwendete Programme

Für Berechnungen und Auswertungen der röntgenographischen Untersuchungen wurden die vom Leibnitz-Rechen-Zentrum unter dem Betriebssystem NOS/2 angebotenen Programme DECAL, GIVER und LAZY-PULVIX verwendet.

7.4. Probenpräparation, Auswertung der Diffraktogramme und Genauigkeit der Diffraktometermessungen

Die Proben wurden für die Untersuchungen pulverisiert. Die so erreichten Korngrößen betragen durchschnittlich ca. 5-10 μ m. Da gute Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Intensitäten und der Linienbreiten erreicht wurden, war ein Sieben des Pulvers nicht erforderlich.

Die Proben wurden entweder als dünne Schicht auf eine mit Vaseline bestrichene Glasplatte aufgebracht oder mit Aceton/Mastix verrieben und als Dispersion auf eine Glasplatte aufgegossen, was ebenfalls zu homogenen dünnen Schichten führt. Die Schichtdicken bei diesen Methoden betragen weniger als 0.1mm. Einflüsse des Trägermaterials Glas konnten in den Diffraktogrammen nicht festgestellt werden. Durch die geringe Dicke der Schichten wird eine gute Auflösung erreicht. Dank der hohen Streukraft der Proben konnte zudem keine Abnahme der Reflexintensität im Vergleich zur Präparation in einem ausgefrästen Probenhalter festgestellt werden. Des weiteren weist diese Präparationsmethode eine geringe Anfälligkeit für Textureffekte auf. Die untersuchten Proben zeigen aufgrund ihres plättchenförmigen Habitus bei unsauberer Präparation starke (001)-Textur.

Die Winkelgenauigkeit des Diffraktometers wurde mit einer pulverisierten Silicium-Eichprobe ermittelt. Das Siliciumpulver wurde in gleicher Weise präpariert und mit identischen Geräteeinstellungen gemessen wie die anderen Pro-

ben. Wie ein Vergleich der gemessenen 2θ -Werte mit den theoretisch erwarteten Werten (JCPDS-Nr. 27-1402) ergibt, sind keine systematischen Differenzen zu erkennen. Die gemessenen Winkelwerte (Tabelle 19) der einzelnen Reflexe streuen mit einer mittleren Abweichung $\delta = 0.025^\circ$ in 2θ um die jeweiligen theoretischen Werte.

Tabelle 19: Gemessene und theoretische Werte einer Silizium-Eichprobe

Reflex	gemessen	theoretisch	δ
	[2θ]	[2θ]	[2θ]
1 1 1	28.406	28.442	-0.036
2 2 0	47.289	47.302	-0.013
3 1 1	56.150	56.122	+0.028
4 0 0	69.138	69.129	+0.009
3 3 1	76.364	76.375	-0.011
4 2 2	88.003	88.029	-0.026
5 1 1	95.000	94.951	+0.049
5 3 1	114.058	114.089	-0.031
			$\delta = 0.025$

In den gemessenen Diffraktogrammen wurden mit dem Programmteil Eva des Programms Diffrac At nach rechnerischer Subtraktion der $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung die Peak-Positionen ermit-

telt. Die Indizierung erfolgte durch mit den Programmen Decal und Lazy-Pulvix errechnete Werte. Das Programm Decal berechnet bei Eingabe der Gitterkonstanten und der Symmetrie alle in einem bestimmten Winkelbereich möglichen Reflexe mit dazugehöriger Indizierung. Mit dem Programm Lazy-Pulvix ist es möglich, Diffraktogramme theoretisch zu berechnen. Dazu ist die Eingabe der Gitterkonstanten, der Raumgruppe sowie der Atomkoordinaten nötig. Damit werden zusätzlich die Reflexintensitäten erhalten.

Nach Indizierung wurden mit dem Programm Giver die Gitterkonstanten verfeinert. Das Programm verfeinert alle vorgegebenen q-Konstanten der Gleichung

$$(\sin^2\theta) = q(aa)h^2 + q(bb)k^2 + q(cc)l^2 + q(bc)kl + q(ca)lh + q(ab)hk$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die eingegebenen Reflexdaten $h, k, l, \sin^2\theta$. Die Güte der Verfeinerung wird mit Standardabweichungen für die jeweiligen verfeinerten Parameter angegeben. Anzumerken ist, daß die Standardabweichungen für lange Achsen auffallend groß sind. Eine vergleichsweise durchgeführte Verfeinerung mit dem von J. Schmid geschriebenen Programm Cirp ergab für kurze Achsen etwa gleiche, für lange Achsen deutlich bessere Standardabweichungen bei gleichen Gitterwerten.

Für die Verfeinerungen wurden alle indizierbaren Reflexe im gemessenen Winkelbereich herangezogen. Für die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Proben waren dies ca. 20 Reflexe, für die Proben im Tl-Ca-Ba-Cu-O -System ca. 20-30. Proben, die mehrere nicht indizierbare Reflexe in den Diffraktogrammen

aufwiesen, wurden der Verfeinerung nicht unterzogen. Da das Programm eine Indizierung der Reflexe verlangt, ist bei Reflexüberlagerungen eine gewisse Willkür gegeben. In diesen Fällen wurde mit allen Möglichkeiten, sofern sie bei den erwarteten Intensitäten sinnvoll erschienen, gerechnet und die Indizierung, die zu den kleinsten Standardabweichungen führte, als die Richtige angenommen.

Die absolute Genauigkeit dieser Auswertemethode wurde mit einer Silicium-Eichprobe ermittelt. Die Verfeinerung der Silicium-Gitterkonstanten ergab einen Wert von $a = 0.543045(68) \text{ nm}$. Ein Vergleich mit dem theoretischen Wert zeigt die sehr gute Übereinstimmung (JCPDS-Nr. 27-1402 $a_0 = 0.543088(4) \text{ nm}$). Eine Abweichung von einigen hunderttausendstel nm ist für die in dieser Arbeit untersuchten Zusammenhänge zwischen Gitterparametern und Sprungtemperatur belanglos.

Für die in dieser Arbeit abgebildeten Diffraktogramme mußte die Zahl der Meßdaten zum Plotten auf 25% reduziert werden. Dies geschah mit dem im Programm Diffrac At enthaltenen Programmteil "doublestep". Die Originaldaten zeigen eine deutlich bessere Auflösung, konnten aber wegen der zu großen Datenzahl nicht geplottet werden.

7.5. Verwendete Abkürzungen

REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Analyse im REM
HREM	Hochauflösendes Transmissionselektronen- mikroskop
TG	Thermogravimetrie
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemmissionsspektrometrie
ICP-AES	Atomemmissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle
μm	10^{-6}m
nm	10^{-9}m
K	Kelvin
θ	theta
ppm	parts per million
λ	Wellenlänge
ESCA	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse
EELS	Elektronenverlustspektroskopie

8. Literaturverzeichnis

- /1/ H.K.Onnes, Comm.Leiden Nr. 108, Proc. Roy.
Acad. Amsterdam 11, 168, 1908
- /2/ T.H.Geballe, J.K.Hulm, Science, 239, 367, 1988
- /3/ J.Muller, Rep.Prog.Phys., 43, 641, 1980
- /4/ D.Jerome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard,
J. Phys. Lett., 41, 95, 1980
- /5/ K.Nozowa, T.Sugano, H.Urayama, H.Yamochi,
G.Saito, M.Kinoshita, Chem. Lett., 167, 1988
- /6/ J.K.Hulm, C.K.Jones, R.Mazelsky, R.A.Hein,
J.W.Gibson,
Proceedings of the 9th int.conference on low
temperature physics
- /7/ J.J.Schooley, W.R.Hosler, M.L.Cohen,
Phys. Rev. Lett., 12, 474, 1964
- /8/ A.W.Sleight, Science, 242, 1519, 16.Dez.1988
- /9/ D.C.Johnston, H.Prakash, W.H.Zachariasen,
R.Viswanathan, Mat. Res. Bull., 8, 777, 1973
- /10/ A.W.Sleight, J.L.Gillson, B.E.Bierstedt,
Solid State Commun., 17, 27, 1975
- /11/ J.G.Bednorz, K.A.Müller, Z.Phys.B-Condensed
Matter 64, 189, 1986
- /12/ Z.X.Zhao, L.Q.Chen, C.G.Cui, Y.Z.Huang, J.X.Liu,
G.H.Chen, S.L.Li, S.Q.Guo, Y.Y.He,
Kexue Tongao, 32, 522, 1987

- /13/ M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng,
L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.wang, C.W.Chu,
Phys. Rev. Lett., 58, 908, 1987
- /14/ M.A.Beno, L.Sonderholm, D.W.Capone II, D.G.Hinks,
J.D.Jorgensen, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang,
J.D.Grace, Appl.Phys.Lett.,51, 57, 1987
- /15/ H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi, T.Asano,
to be printed in Jpn.J.Appl.Phys.Lett., 27, 1988
- /16/ Z.Z.Sheng, A.M.Hermann,
Nature, 332, 138, 1988
- /17/ R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, L.W.Rupp,
P.Marsh, T.Siegrist, L.F.Schneemeyer, R.B.van Docer,
W.F.Peck, P.K.Gallagher, S.H.Glarum, J.H.Marshall,
R.C.Farrow, J.V.Waszczaak, R.Hull, P.Trevor,
Nature, 336, 211, 1988
- /18/ R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow,
L.W.Rupp, A.E.White, K.Short, W.F.Peck,
T.Kometani, Nature, 332, 814, 1988
- /19/ R.M.Hazen, Spektrum der Wissenschaft, 42, Aug. 1988
- /20/ W.Meissner, R.Ochsenfeld, Naturwissenschaften,
21, 787, 1933
- /21/ R.Doll, M.Näbauer, Phys. Rev. Lett., 7, 51, 1961
- /22/ G.v.d.Berg, Diplomarbeit, Sektion Physik der
Universität München 1988
- /23/ A.Moise und R.Hoben, Diplomarbeiten
Sektion Physik der Universität München 1989

- /24/ S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwood, R.B.Van Dover,
M.E.Davis, G.W.Kammlott, R.A.Fastnacht,
Phys. Rev. B, 37, 7850, 1988
- /25/ T.R.Dinger, T.K.Worthington, W.J.Gallagher,
R.L.Sandstrom, Phys.Rev.Lett., 58, 2687, 1987
- /26/ R.S.Feigelson, D.Gaazit, D.K.Fork, T.H.Geballe,
Science, 240, 1642, 1988
- /27/ Z.Jia-qi, Z.Guo-guang, L.Dong-qi, W.Wei, .Jin-min,
C.Yu-de, X.Dong-guang, C.Lei, G.Wei-yan,
Solid State Comm., 65, 59, 1987
- /28/ D.S.Ginley, J.F.Kwak, R.P.Hellmer, R.J.Baughman,
E.L.Venturini, M.A.Mitchell, B.Morosin,
Physica C, 156, 592, 1988
- /29/ W.Reith, P.Müller, C.Allgeier, R.Hoben, J.Heise,
J.S.Schilling, K.Andres, Physica C, 156, 319, 1988
- /30/ A.W.Sleight, supercurrents, 2, june 1988
- /31/ H.R.Christen, Grundlagen der allg. und anorg.
Chemie, Verlag Salle + Sauerländer 1980
- /32/ H.Bilz, H.Büttner, A.Bussmann-Holder, P.Vogl,
Ferroelectrics, 73, 493, 1987
- /33/ C.L.Teske, Hk.Müller-Buschbaum
Z.Anorg.Allg.Chem., 379, 113, 1970
- /34/ S.Åsbrink, L.-J.Norrby, Acta Cryst., B26, 8, 1970
- /35/ K.Hestermann, R.Hoppe,
Z.Anorg.Allg.Chem., 367, 249, 1969
- /36/ V.Müller, Solid State Commun., 67, 805, 1988
- /37/ J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer,
Phys. Rev., 108, 1175, 1957

- /38/ B.Batlogg, R.J.Cava, A.Jayaraman, R.B.van Dover,
G.A.Kourouklis, S.Sunshine, D.W.Murphy, L.W.Rupp,
H.S.Chen, A.White, K.T.Short, A.M.Mujsce,
E.A.Rietman, Phys. Rev. Lett., 58, 2333, 1987
- /39/ H.Mattausch, W.Bauhofer, A.Simon,
Superconductor, 4, 167, 1988
- /40/ N.Nücker, J.Fink, P.J.W.Weijss, J.C.Fuggle,
KfK Nachrichten 19, 138, 3/1987
- /41/ C.E.Gough, Nature, 326, 855, 1987
- /42/ Y.Tokura, H.Tagaki, S.Uchida,
Nature, 337, 345, 1989
- /43/ W.Weber, Phys. Rev. Lett., 58, 1371, 1987
- /44/ P.W.Anderson, Science, 235, 1196, 1987
- /45/ J.Ruvalds, Phys. Rev. B., 35, 8869, 1987
- /46/ P.Prelovsek, T.M.Rice, F.C.Zhang,
J.Phys. C., 20, L229, 1987
- /47/ K.Machida, M.Kato, Phys. Rev. B., 36, 854, 1987
- /48/ L.Garwin, Nature, 327, 101, 1987
- /49/ S.R.Ovshinsky, R.T.Young, D.D.Allred, G.DeMaggio,
G.A.Van der Leiden,
Phys.Rev.Lett., 58 , 2579, 15 JUNE 1987
- /50/ C.Y.Huang, L.J.Dries, P.H.Hor, R.L.Meng, C.W.Chu,
R.B.Frankel, Nature, 328, 403, 1987
- /51/ C.W.Chu, NSF News release and Univ. Houston Release
16 Feb. 1987
- /52/ J.T.Chen, L.E.Wenger, C.J.McEvan, E.M.Logothesis
Phys. Rev. Lett., 58, 1972, 1987

- /53/ C.Allgeier, persönliche Mitteilung
- /54/ C.Allgeier, J.Heise, W.Reith, J.S.Schilling,
K.Andres, Physica C, 157, 293, 1989
- /55/ H.Eickenbusch, W.Paulus, E.Glocke, J.F.March,
H.Koch, R.Schöllhorn, Angew. Chem., 99,
1201, 1987
- /56/ D.W.Murphy, D.W.Johnson, S.Jin, R.E.Howard,
Science, 241, 922, 1988
- /57/ J.B.Goodenough, Mat.Res.Bull. , 23, 401, 1988
- /58/ I.K.Schuller, D.G.Hinks, M.A.Beno, D.W.Capone,
L.Soderholm, J.P.Locquet, Y.Bruynserade, C.U.Segre,
K.Zhang, Solid State Commun., 63, 385, 1987
- /59/ J.D.Jorgenson, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm,
K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Schuller,
C.U.Segre, K.Zhang, S.Kleefish,
Phys. Rev. B, 36, 3608, 1987
- /60/ A.Santoro, S.Miraglia, F.Beech, S.A.Sunshine,
D.W.Murphy, L.F.Schneemeyer, J.V.Waszcak,
Mat.Res.Bull., 22, 1007, 1987
- /61/ P.K.Gallagher, H.M.O`Bryan, S.A.Sunshine, D.W.Murphy,
Mat.Res.Bull., 22, 995, 1987
- /62/ R.J.Cava, R.B.van Dover, B.Batlogg, E.A.Rietman,
Phys. Rev. Lett., 58, 408, 1987
- /63/ A.M.Kini, U.Geiser, H.C.I.Kao, K.D.Carlson,
H.H.Wang, M.R.Monaghan, J.M.Williams,
Inorg. Chem., 26, 1834, 1987

- /64/ R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman,
S.M.Zahurak, D.Werder,
Phys. Rev. B, 36, 5719, 1987
- /65/ C.Allgeier, W.Reith, J.S.Schilling,
DPG-Tagung 1989
- /66/ A.Bezinge, J.L.Jorda, A.Junod, J.Muller,
Solid State Commun., 64, 79, 1987
- /67/ S-W.Cheong, S.E.Brown, Z.Fisk, R.S.Kwok,
J.D.Thompson, E.Zirngiebel, G.Gruner, D.E.Peterson,
G.L.Wells, R.B.Schwarz, J.R.Cooper,
Phys. Rev. B., 36, 3913, 1987
- /68/ D.C.Vier, S.B.Oseroff, C.T.Salling, J.F.Smyth,
S.Schultz, Y.Dalichaouch, B.W.Lee, M.B.Maple,
Z.Fisk, J.D.hompson, Phys. Rev. B., 36, 8888, 1987
- /69/ B.Lengeler, M.Wilhelm, B.Jobst, W.Schwaen,
B.Seebacher, U.Hellebrecht,
Solid State Commun., 65, 1545, 1988
- /70/ D.D.Sarma, O.Strebel, C.T.Simmons, U.Neukirch,
G.Kaindl, R.Hoppe, H.P.Müller,
Phys. Rev. B, 37, 9784, 1988
- /71/ R.Schlögl, H.Eickenbusch, W.Paulus, R.Schöllhorn,
Mat. Res. Bull., 24, 181, 1989
- /72/ N.Nücker, J.Fink, P.J.W.Weijss, J.C.Fuggle,
KfK Nachrichten 19, 138, 3/1987

- /73/ P.Steiner, V.Kinsinger, I.Sander, B.Siegwart,
S.Hüfner, C.Politis, R.Hoppe, H.P.Müller,
Z. Phys. B - Condensed Matter, 67, 497, 1987
- /74/ D.Kissel, R. Hoppe,
Z. Anorg. Allg. Chem., 559, 40, 1988
- /75/ A.Simon, Angew. Chemie, 99, 602, 1987
- /76/ J.Chunlin, C.Chuanmeng, L.Sulan, W.Kuihan,
F.Zhanguo, Z.Guofan,
Solid State Commun., 65, 867, 1988
- /77/ Jander-Blasius, Einführung in das anorganisch-
chemische Praktikum, S.Hirzel Verlag Stuttgart, 1980
- /78/ R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak,
D.Werder, Nature, 329, 423, 1987
- /79/ J.L.Hodeau, C.Chailout, J.J.Capponi, M.Marezio,
Solid State Comm., 64, 1349, 1987
- /80/ S.Takekawa, N.Iyi,
Jap. J. of Appl. Phys., 26, 851, 1987
- /81/ L.Kaiser, F.Holtzberg, M.F.Chisholm,
T.K.Worthington,
J. of Cryst. Growth, 85, 593, 1987
- /82/ S.Shamoto, S.Hosoya, M.Sato,
Solid State Commun., 66, 195, 1988

- /83/ W.Reith, C.Roth, K.Polborn, E.Amberger, C.Allgeier,
G.v.d.Berg, J.Schilling, W.Listle, K.Schulz,
Poster - GDCH-Haupttagung, Sept.1987, Berlin
- /84/ B.M.Wanklyn, C.Chen, B.E.Watts, P.Haycock, F.Pratt,
P.A.J.de Groot, G.P.Rapson,
Solid State Commun., 66, 441, 1988
- /85/ A.B.Bykov, L.N.Demianets, I.P.Zibrov,
G.V.Kanunnikov, O.K.Melnokov, S.M.Stishov,
J. of Cryst. Growth, 91, 302, 1988
- /86/ A.F.Hepp, J.R.Gaier, J.J.Pouch, P.D.Hambourger,
J. of Solid State Commun., 74, 433, 1988
- /87/ E.A.Hewat, M.Dupuy, A.Bourret,
J.J.Capponi, M.Marezio,
Solid State Comm., 64, 517, 1987
- /88/ W.Rieck, A.Belzner, W.Listle, K.Polborn,
W.Reith, C.Roth, H.Schulz, W.Steurer,
DPG-Tagung in Karlsruhe, März 1988
- /89/ H.-J.Bornemann, H.Schmidt, D.Ewert, B.Renker, G.Czjzek,
C.Meyer, KfK Nachrichten 19, 160, 3/1987
- /90/ Z.Qi-rui, Q.Yi-tai, C.Zu-yao, Z.Yong, X.Jian-sheng,
G.Wei-yan, C.Lie-zhao, P.Guo-qang, Z.Han, Y.Dao-qi,
H.Zheng-hui, Z.Ming-jian, S.Shi-fang,
F.Min-hu, Z.Tao,
Solid State Comm., 63, 415, 1987
- /91/ A.Sequeira, H.Rajagopal, L.Ganapathi, C.N.R.Rao,
J. of Solid State Chem., 76, 235, 1988

- /92/ P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Z.J.Huang,
J.Bechtold, K.Forster, C.W.Chu,
Phys.Rev.Lett., 58, 1891, 1987
- /93/ R.N.Shelton, R.W.McCallum, M.A.Damento,
K.A.Gschneidner, H.C.Ku, H.D.Yang, J.W.Lynn,
W.-H.Li, Q.Li,
presented at Yamada Conference XVIII on super-
conductivity in Highly Correlated Fermion Systems
- /94/ R.J.De Angelis, J.W.Brill, M.Chung, W.D.Arnett,
X.-D.Xiang, G.Minton, L.A.Rice, C.E.Hamrin,
Solid State Comm., 64, 1353, 1987
- /95/ E.Gering, B.Renker, H.Schmidt, M.Bonnet, F.Gompf,
D.Ewert, A.Dianoux,
Proceedings of the Interlaken Conference on High- T_c
Superconductivity
- /96/ Y.Maeno, T.Tomita, M.Kyogoku, S.Awaji, Y.Aoki,
K.Hoshino, A.Minami, T.Fujita,
Nature, 328, 512, 1987
- /97/ G.Xiao, M.Z.Cieplak, D.Musser, A.Garwin,
F.H.Streitz, C.L.Chien, J.J.Rhyne, J.A.Gotaas,
Nature, 332, 238, 1988
- /98/ J.F.Bringley, T.-M.Chen, B.A.Averill, K.M.Wong,
S.J.Poon, Phys. Rev. B, 38, 2432, 1988
- /99/ J.M.Tarascon, P.Barboux, P.F.Miceli, L.H.Greene,
G.W.Hull, M.Eibschutz, S.A.Sunshine,
Phys. Rev. B, 37, 7458, 1988

- /100/ W.Schäfer, J.Maier-Rosenkranz, R.Kiemel,
S.Kemmler-Sack,
J. of Less-Common Met., 138, L25, 1988
- /101/ M.G.Smith, J.Zhang, H.Oesterreicher,
Mat.Res.Bull., 23, 563, 1988
- /102/ C.V.Tomy, A.M.Umarji, D.T.Adroja, S.K.Malik,
R.Prasad, N.C.Soni, A.Mohan, C.K.Gupta,
Solid State Comm., 64, 889, 1987
- /103/ H.Kuzmany, Universität Wien, persönliche Mitteilung
- /104/ R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A, 32, 751, 1976
- /105/ F.Portele, J.Eckert, Tech.-wiss. Abhandlungen der
Osram-Gesell., 11, 263, 1972
- /106/ H.H.Wang, A.M.Kini, H.-C.I.Kao, E.H.Appelman,
A.R.Thompson, R.E.Botto, K.D.Carlson, J.M.Williams,
M.J.Chen, J.A.Schlueter, B.D.Gates, S.L.Hallenbeck,
A.M.Despotes, Inorg.Chem., 27, 5, 1988
- /107/ M.Xian-Ren, R.Yan-Ru, L.Ming-Zhu, T.Quig-Yun,
L.Zhen-Jin, S.Li-Hua, D.Wei-Qing, F.Min-Hua,
M.Qing-Yun, L.Chang-Jiang, L.Xiu-Hai, Q.Guan-Liang,
C.Mou-Yuan, Solid State Comm., 64, 325, 1987
- /108/ I.Felner, B.Barbara,
Solid State Commun., 66, 205, 1988
- /109/ L.Alexander, J. of Appl. Phys., 1068, 1948
- /110/ C.C.Torardi, M.A.Subramanian, J.C.Calabrese,
J.Gopalakrishnan, E.M.McCarron, K.J.Morrissey,
T.R.Askew, R.B.Flippen, U.Chowdhry, A.W.Sleight,
Phys. Rev. B, 38, 225, 1988

- /111/ M.A.Subramanian, J.C.Calabrese, C.C.Torardi,
T.R.Askev, J.Gopalakrishnan, R.B.Flippen,
K.J.Morrissey, U.Chowdry, A.W.Sleight,
Nature, 332, 420, 1988
- /112/ B.M.Wanklyn, C.Chen, B.E.Watts, P.Haycock, F.Pratt,
P.A.J.de Groot, G.P.Rapson,
Solid State Commun., 66, 441, 1988
- /113/ J.B.Parise, J.Gopalakrishnan, M.A.Subramanian,
A.W.Sleight, J. of Solid State Chem., 76, 432, 1988
- /114/ S.S.P.Parkin, V.Y.Lee, A.I.Nazzal, R.Savoy,
T.C.Huang, G.Gorman, R.Beyers,
Phys. Rev. B, 38, 6531, 1988
- /115/ H.Ihara, R.Sugise, M.Hirabayashi, N.Terada, M.Jo,
K.Hayashi, A.Negishi, M.Tokumoto, Y.Kimura,
T.Shimomura, Nature, 334, 510, 1988
- /116/ L.Gao, Z.J.Huang, R.L.Meng, P.H.Hor, J.Bectold,
Y.Y.Sun, Z.Z.Sheng, A.M.Hermann,
Nature, 332, 623, 1988
- /117/ S.J.Hibble, A.K.Cheetham, A.M.Chippindale, P.Day,
J.A.Hriljak, Physica C, 156, 604, 1988
- /118/ T.C.Huang, V.Y.Lee, R.Karimi, R.Beyers,
S.S.P.Parkin,
Mat.Res.Bull., 23, 1307, 1988
- /119/ H.H.Otto, T.Zetterer, K.F.Renk,
Naturwissenschaften, 75, 509, 1988

- /120/ W.Reith, C.Kowal, R.Hoben, A.Moise, C.Allgeier,
J.S.Schilling, P.Müller, K.Andres,
International Conference on Materials and
Mechanisms of Superconductivity: High-Temperature
Superconductors, Stanford, July 1989
zur Veröffentlichung
- /121/ Y.Shimakawa, Y.Kubo, T.Manako, S.Iijima, H.Igarashi,
Physica C, 157, 279, 1989
- /122/ H.H.Wang, K.D.Carlson, U.Geiser, R.J.Thorn,
H.-C.I.Kao, M.A.Beno, M.R.Monaghan, T.J.Allen,
R.B.Proksch, D.L.Stupka, J.M.Williams,
B.K.Flandermeyer, R.B.Poeppel,
Inorg. Chem., 26, 1474, 1987
- /123/ T.Monde, H.Kozuka, S.Sakka,
Chem. Lett., 287, 1988
- /124/ J.S.Schilling, W.Reith, C.Allgeier, R.Hoben,
C.Kowal, A.Moise, H.Neumaier, R.Sieburger,
P.Müller, K.Andres, Meeting of the American
Physical Society, March 1989

Lebenslauf

Name	Walter Karl Reith
Geburtsdatum	11.03.1960
Geburtsort	Augsburg
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Verheiratet, ein Kind
Eltern	Helmut Reith Ingeborg Reith, geb. Hieber

Schulbildung

1960	Grundschule Kriegshaber/Augsburg
1971	Holbein-Gymnasium Augsburg
1980	Allgemeine Hochschulreife
01.07.1980	Grundwehrdienst
- 30.09.1981	

Studium

01.11.1981	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
17.05.1984	Diplom-Vorprüfung
23.07.1986	Diplom-Hauptprüfung
23.09.1986	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der LMU
seit 06.1987	Promotion an o.g. Institut
09.10.1987	Heirat mit Maria, geb. Ott
29.03.1989	Geburt meines Sohnes Thomas
1987-1988	Teilzeitbeschäftigter wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorg. Chemie
seit 6/88	Teilzeitbeschäftigter wissenschaftlicher Mitarbeiter der Sektion Physik

